

1917.

No. 20.

GENERAL LIBRARY

MAY 5 1918

UNIV. OF MICH.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 54. Heft 4.

DER GANZEN REIHE 359. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den
in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
(Ausgegeben am 1. März 1918)



Inhalt.

	Seite
1. G. Bakker. Die Dicke und Struktur der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf . . .	245
2. Hans Salinger. Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes	296
3. Th. Wereide. Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung	323

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleiherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert **100 Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



den
könn
ist
word
den
Gau
Flüs
Ene
Aere
Irrig
betri
betri
Kap
port
so
mat
Exp
span
im
nur
nun
in
trae
Sie
Art
dan
unt

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 54.

1. Die Dicke und Struktur der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf;

von G. Bakker.

§ 1. Vorbemerkung.

Die Theorie der Kapillarität von Laplace, die wir zu den schönsten Errungenschaften der Wissenschaft rechnen können, welche wir dem großen Mathematiker verdanken, ist durch Gauss auf meisterhafte Weise vervollständigt worden. Laplace und Gauss setzen für die Kräfte zwischen den Flüssigkeitselementen eine Potentialfunktion voraus, und Gauss findet, daß der von den Molekularwirkungen der Flüssigkeit auf sich selbst herrührende Teil der potentiellen Energie in zwei Teile zerfällt, deren einer dem Volumen, deren zweiter der Oberfläche der Flüssigkeit proportional ist. Irrigerweise hat nun aber Gauss den Intensitätsfaktor des letzten Teiles dieser Energie als die Oberflächenspannung betrachtet. Für die weitere Ausbildung der Theorie der Kapillarität ist es aber genügend, ohne weiteres eine Proportionalität zwischen Energie und Oberfläche anzunehmen, so daß die Bedeutung des Intensitätsfaktors nicht weiter mathematisch begründet zu werden braucht. Da nun das Experiment diesen Proportionalfaktor als die Oberflächenspannung kennen lehrt, so ist es begreiflich, daß die Theorie im Einklang bleibt mit den Daten des Experiments, falls nur der besagte Proportionalfaktor als die Oberflächenspannung eingeführt wird. Die sogenannte Kapillarenergie ist aber in Wirklichkeit ganz etwas anderes als die durch Gauss betrachtete potentielle Energie der molekularen Attraktionskräfte. Sie ist eine GröÙe derselben Natur, wie z. B. die äußerliche Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers oder bei der Verdampfung; d. h. sie ist eine freie Energie. Steht ein Körper unter dem Einflusse eines gleichmäßigen Druckes p , so

ist bekanntlich diese freie Energie gegeben durch das Integral:

$$- \int p \, d v.$$

Sind v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, und bedeutet p_N den Dampfdruck, so ist die Änderung (Verminderung) der freien Energie bei der Verdampfung gegeben durch den Ausdruck:

$$p_N(v_2 - v_1)$$

usw.

Ebenso ist es nun bei der Änderung der Oberfläche der Kapillarschicht. Bedeutet \bar{p}_T den mittleren (hydrostatischen) Druck in der Richtung *parallel der Oberfläche* der Kapillarschicht, und ist ζ ihre Dicke, so ist die Zunahme der freien Energie bei der Vergrößerung der Oberfläche *um eine Einheit* gegeben durch den Ausdruck:

$$- \bar{p}_T \zeta. \quad 1)$$

Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumänderung ist aber andererseits eine Quantität freie Energie:

$$- p_N \zeta$$

verloren gegangen. Es findet also im ganzen eine Zunahme der freien Energie statt, die gegeben ist durch den Ausdruck:

$$(p_N - \bar{p}_T) \zeta.$$

Stellen wir deshalb die Kapillarenergie (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar, so ist:

$$(1) \quad H = (p_N - \bar{p}_T) \zeta.$$

Früher habe ich diesen Ausdruck für die Oberflächenspannung auf eine andere, auch elementare Weise wie folgt abgeleitet.²⁾

Denken wir uns zwei Streifen aus einem leichten, festen Stoffe verfertigt. Verbinden wir diese Streifen durch eine Flüssigkeitslamelle, und sei Fig. 1 ein Durchschnitt normal auf die Oberfläche der Lamelle und auf die Streifen. In der Fig. 1 ist also AB die Dicke der Lamelle. [Die Breite wählen

1) Pro Einheit der Oberfläche ist nämlich ζ numerisch das Volumen.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 611. 1904 und Zeitschr. f. physik. Chemie 83 (4). p. 482. 1900).

wir gleich Eins. (Diese Breite Eins kommt also senkrecht auf die Oberfläche des Papiers.) Die beiden Streifen, verbunden durch die Flüssigkeitslamelle, können als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen auf die Streifen gleiche Kräfte nach außen einwirken lassen, und dann sind diese Kräfte, als eine zweifache Kraft, gleich und entgegengesetzt der zweifachen Oberflächenspannung.¹⁾ Betrachten wir den Teil $ABDD'C'CA$ als ein System für sich. Die vertikalen Komponenten des äußeren Druckes auf Ap und Br sind entgegengesetzt gleich, und das ist auch der

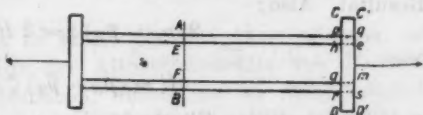


Fig. 1.

Fall bei den horizontalen Komponenten des äußeren Druckes gegen pC , rD einerseits und $C'q$, $D's$ andererseits. Wir haben also nur die Wirkung der Flüssigkeit links von AB und den Außendruck gegen den Flächenteil qS in Betracht zu ziehen. Die Wirkung der Flüssigkeit links von AB zerfällt wieder in zwei Teile. Wir konstruieren nämlich zwei Ebenen, den Oberflächen der Lamelle parallel, in Abständen gleich der Dicke der Kapillarschicht. Es seien diese Ebenen EH und FG . Die Wirkung gegen EF ist der hydrostatische Druck, welcher dem Außendrucke gleich ist. Die Wirkungen gegen EF und em sind daher im Gleichgewicht. Nennen wir den hydrostatischen Druck in der Kapillarschicht *parallel der Oberfläche* p_T (pro Flächeneinheit²⁾, so ist die Wirkung, als ein Flächenintegral über AE berechnet, gleich:

$$\int_1^2 p_T dh;$$

oder, bedeutet \bar{p}_T einen Mittelwert und ζ die Dicke der Kapillarschicht, so wird der Ausdruck:

$$\bar{p}_T \zeta.$$

1) Wir denken nämlich daß die Streifen durch Schnuren links und rechts an den Wänden des Gefäßes befestigt sind. Diese Schnuren sind durch die horizontalen Strecken links und rechts in der Figur außerhalb der Streifen abgebildet. Die Spannung in jeder Schnur ist nun das zweifache der Oberflächenspannung.

2) Diese Flächeneinheit ist also senkrecht auf die Grenzflächen der Kapillarschicht.

Befindet sich unsere Lamelle in einem Gefäß, das weiter nichts als den reinen Dampf der Flüssigkeit enthält, so ist der Druck gegen qe gegeben durch:

$$p_N \zeta.$$

Die Differenz der (horizontalen) Wirkungen gegen qe und AE ist deshalb:

$$(p_N - \bar{p}_T) \zeta.$$

Eine ähnliche Betrachtung für ms und FB gibt dasselbe Resultat. Also:

$$2(p_N - \bar{p}_T) \zeta = 2H,$$

oder

$$H = (p_N - \bar{p}_T) \zeta$$

und das ist wieder Gleichung (1).

Diese letzte Ableitung der Gleichung (1), welche ich zuerst publizierte in der Zeitschr. f. physik. Chemie¹⁾, gibt Dr. Karl Jellinek in seiner umfassenden Arbeit: Lehrbuch der physikalischen Chemie. 2. Bd. p. 233. Statt einen Durchschnitt der Lamelle zu zeichnen, benutzt er eine Raumfigur (Fig. 58).²⁾ Im wesentlichen ist aber der Beweis derselbe wie bei mir. Obige Ableitungen für die Relation (1) lehren uns gleichzeitig, worin die Lücke der klassischen Theorie von Laplace und Gauss besteht: Gauss betrachtet nur die *Attraktionskräfte der Kohäsion* und

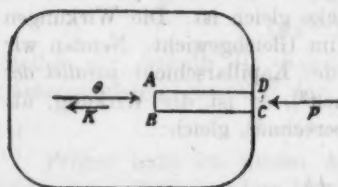


Fig. 2.

sieht nun die bezügliche Energie statt die *freie* Energie als maßgebend an. Die Theorie von Laplace ist nach derselben Seite hin unvollständig. Daß man mit Attraktionskräften allein nicht auskommt, sehen wir auf folgende Weise vielleicht am besten. Betrachten wir (Fig. 2) ein Gefäß ganz und gar gefüllt mit Flüssigkeit. $ABCD$ stellt ein Säulchen der Flüssigkeit dar, bei CD anstoßend an der Gefäßwand. Bei CD wirkt also von rechts nach links der äußere Druck p ; wenn nun zwischen den Molekeln *nur* Attraktionskräfte wirksam wären, so war die Resultante der

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 33, p. 462. 1900.

2) Der Einfachheit halber läßt er den Meniskus weg, wie ich hier getan habe, im Gegensatz zu meiner ursprünglichen Darstellung.

Kräfte der Molekeln links von AB auf das Säulchen einzig und allein die Kohäsion K von rechts nach links. Die Bedingung für das Gleichgewicht forderte also:

$$K + p = 0 \quad \text{oder} \quad K = -p.$$

Da nun K den sogenannten Molekulardruck von Laplace darstellt, würde man also haben:

$$p = -\frac{\alpha}{r^2}$$

und das ist absurd.

• Ebenso wenig als es Kant und Laplace gelungen ist, ausschließlich mit Hilfe der Attraktionskräfte von Newton eine Kosmogonie aufzubauen, ebenso ist es nicht möglich, eine vollständige Theorie der Flüssigkeit und Kapillarität zu schaffen, ausschließlich mit Hilfe von Attraktionskräften. Es war das Verdienst von Arrhenius als Antagonist der Newtonschen Attraktionskraft die abstoßende Kraft des Strahlungsdruckes in der Kosmogonie eingeführt zu haben. Eine vollständige Theorie der Flüssigkeit und Kapillarität fordert ebenso solch eine Kraft. In einer Theorie, wo die Molekeln als elastische Kugeln angesehen werden, die gegeneinander prallen, ist diese Kraft bekanntlich der kinetische Druck. Die Natur dieser Kräfte ist aber noch wenig aufgeklärt. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Radii der Stoßsphäre größer sind als die Diameter der Molekeln selbst, und da die kinetische Theorie nur die Radii der Stoßsphäre kennen lehrt, wissen wir durch diese Theorie wenig von den Abmessungen der Molekeln selbst.

Den Antagonisten der Attraktionskräfte des klassischen Agens habe ich den thermischen Druck genannt, weil er sich rasch ändert mit der Temperatur, und ich habe diese Kraft immer durch den Buchstaben Θ angedeutet.¹⁾ In Fig. 2 wirkt diese Kraft selbstverständlich von links nach rechts, und die Bedingung für das Gleichgewicht fordert also:

$$(2) \quad K + p = \Theta \quad \text{oder} \quad p = \Theta - K.$$

In der van der Waalsschen Theorie z. B. ist Θ gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{RT}{v - b}$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 12. p. 280. 1893.

und da K den Molekulardruck oder die Kohäsion von Laplace:

$$\frac{a}{v^2}$$

darstellt, finden wir in (2) die bekannte Zustandsgleichung von van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

wieder. Selbstverständlich ist aber diese einfache Ableitung für den Zusammenhang zwischen Druck (p) und Volum (v) allein richtig für die *homogene* Phase, d. h. im *Innern* der Flüssigkeit oder des Dampfes. Schon oben fanden wir nämlich, daß für einen Punkt in der Kapillarschicht der Druck von der Richtung abhängig ist. Man erhält in diesem Falle für p_N und p_T sogar zwei verschiedene Zustandsgleichungen.¹⁾

Weshalb die klassischen Theorien keinen Widerspruch hervorgebracht haben, zeigte ich schon früher.²⁾

§ 2. Potentialfunktion der Attraktionskräfte.

Die Molekularkräfte wirken merkbar nur auf unmeßbare kleine Abstände. Das hat Anlaß gegeben zur Einführung des sogenannten Radius der Wirkungssphäre molekularer Attraktionskräfte. Die Einführung dieser Größe dient im wesentlichen dazu, die Berechnung dieser Kräfte zu vereinfachen; es kommt darauf an, daß man die Attraktion zwischen Körperteilen auf meßbare Abstände vernachlässigt. Von einem streng wissenschaftlichen Standpunkte aus ist die Einführung solch einer Größe im Widerspruch mit der allgemeinen Schwere. Wenn man nämlich experimentieren könnte mit Gefäßen und Kapillaren, deren Wanddicke von der Größenordnung des Monddurchmessers wäre, so wäre z. B. die kapillare Aufsteigung nicht mehr unabhängig von der Wanddicke der Kapillare. Da aber alle unsere Gefäße Dimensionen haben, welche klein sind gegen den Durchmesser eines Himmelskörpers, und andererseits die übrigen Körper in- und außerhalb des Laboratoriums genügend weit von der Flüssigkeit, mit der wir experimentieren, entfernt sind, können wir die Newtonschen Kräfte vernachlässigen. Wenn nun Laplace

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 59. p. 230. 1907.

2) Vgl. G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 480. 1905.

in seiner Theorie der Kapillarität die Anziehung im Abstände r zwischen zwei Masseinheiten durch $f(r)$ bezeichnet, so geht, wie Gauss bemerkt¹⁾, aus der zweiten Abhandlung: „Supplément à la théorie de l'action capillaire“ nämlich hervor, daß Laplace stillschweigend unter $f(r)$ nicht die *gesamte Anziehung*, sondern nur den Teil verstanden hat, der zu der gewöhnlichen Anziehung hinzutritt. Laplace bemerkt, daß er sich $f(r)$ nach Art einer Exponentialfunktion $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ vorstellt, worin λ eine sehr kleine Länge bedeutet. Eine derartige Funktion ist auch die, wobei die Potentialfunktion gegeben ist durch die Formel:

$$(3) \quad -f = \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r},$$

wo wieder λ eine ganz kleine Strecke bedeutet. Diese Funktion ist durch C. Neumann²⁾ eingehend studiert; wenn man voraussetzt, daß der thermische Druck in einem Punkte der Kapillarschicht denselben Wert hat wie für eine *homogene* Phase von derselben Dichte wie im betrachteten Punkte und wenn die Isotherme zwischen den Sättigungspunkten die einfach wellenförmige Gestalt nach James Thomson hat, zeigte van der Waals, daß bei Benutzung dieser Funktion der Gradient der Dichte in der Kapillarschicht niemals unendlich wird. Bakker bewies, daß sie die *einzige* Funktion ist, wofür die Attraktion zwischen zwei homogenen Kugeln eine stetig abnehmende Funktion des Abstandes zwischen ihren Zentren ist³⁾ und daß unter Benutzung dieser Funktion die Kohäsionen zwischen den Teilen des klassischen Mediums von Laplace auf ähnliche Weise wie die Tensionen des elektromagnetischen Mediums von Maxwell durch Oberflächenintegralen dargestellt werden können. Fügen wir hierzu eine vierte bewiesene Eigenschaft hinzu⁴⁾, so haben wir für die Potential-

1) Allgemeine Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten von Carl Friedrich Gauss. Übersetzt von Rudolf H. Weber. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften.

2) Allgemeine Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen usw. von Dr. C. Neumann.

3) Verhandelingen der Koninkl. Akademie van Wetenschappen. Amsterdam, Nov. 1890.

4) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 89. p. 9—11. 1914.

funktion:

$$(3) \quad -f \frac{e}{r}$$

folgende Eigenschaften:

1. Van der Waals. Unter gewissen Voraussetzungen über den thermischen Druck und die Gestalt der theoretischen Isotherm ist bei Benutzung der obigen Potentialfunktion der Gradient der Dichte in einem Punkt der Kapillarschicht niemals unendlich.

2. Bakker. Sie ist die *einzige* Funktion, wofür die Attraktion einer homogenen Kugel auf einen äußeren Massepunkt eine stetig abnehmende Funktion des Abstandes zwischen Massepunkt und Kugelzentrum ist.

3. Die Kohäsionen können ähnlich wie für das Medium in der Maxwell'schen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus durch Oberflächenintegrale angegeben werden.

4. Die Koeffizienten der Ausdrücke für die Kohäsion des homogenen Agens nach Laplace, Gauss und Poisson erhalten in diesen drei Theorien denselben Wert.

Alle diese Eigenschaften machen die Potentialfunktion (3) besonders brauchbar in einer Theorie der Kapillarität. Ebenso wie in vorhergehenden Arbeiten, wollen wir die Funktion (3) also wieder als Potentialfunktion der Attraktionskräfte des stetigen Agens ansehen.

§ 3. Eine Formel für die Dicke der Kapillarschicht.

Bei Benutzung der oben genannten Potentialfunktion habe ich als Ausdruck für die Größenordnung der Dicke ζ der Kapillarschicht erhalten:

$$\zeta = \frac{6}{5\pi f} \frac{a^2 (e_1 - e_2)^2}{H} \cdot 1)$$

Hierbei ist a der Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes des Molekulardruckes, e_1 und e_2 sind die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes, während H die Oberflächenspannung darstellt. Bei Benutzung der Potentialfunktion (3) wird weiter:

$$a = 2\pi f \lambda^2$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 15. p. 550. 1904.

und unser Ausdruck für die Dicke ζ wird:

$$(4) \quad \zeta = \frac{12 \lambda^3}{5} \frac{\alpha (\rho_1 - \rho_2)^3}{H}.$$

Es bleibt also noch übrig, den Wert von ζ/λ zu bestimmen; wir können nachher λ eliminieren. Hierzu gehen wir aus von dem Ausdruck für die Oberflächenspannung:

$$(5) \quad H = \pi f \lambda^2 (\rho_1 - \rho_2) \int_0^{\zeta} (h - \zeta - \lambda) e^{\frac{h-\zeta}{\lambda}} \frac{d\rho}{dh} dh,$$

die ich bei Benutzung von (3) abgeleitet habe.¹⁾

λ ist eine Strecke, die bestimmt ist durch den Radius der Attraktionssphäre, und ist die Konstante in (3). In (5) müssen wir ζ/λ nun so groß wählen, daß für noch größere Werte von ζ/λ der Wert von H nach (5) sich nicht mehr nennenswert ändert. Da nun an der Grenze der Kapillarschicht der Gradient $d\rho/dh$ den Wert Null hat, ändert der Mittelwert von $d\rho/dh$ sich nicht nennenswert, wenn wir ζ in der Nähe ihres richtigen Wertes etwas vergrößern. Ist $\overline{d\rho/dh}$ ein Mittelwert, so läßt sich (5) schreiben:

$$(5a) \quad H = \pi f \lambda^3 (\rho_1 - \rho_2) \left\{ 2\lambda - (2\lambda + \zeta) e^{-\frac{\zeta}{\lambda}} \right\} \left[-\frac{\overline{d\rho}}{dh} \right].$$

Wir berechnen also den Ausdruck:

$$2\lambda - (2\lambda + \zeta) e^{-\frac{\zeta}{\lambda}}$$

für $\zeta = 5\lambda, 6\lambda, 7\lambda$ bzw. 8λ und finden die Werte:

$$1,94\lambda, 1,980\lambda, 1,992\lambda \text{ bzw. } 1,996\lambda.$$

Da der Wert $\overline{d\rho/dh}$ ein wenig (übrigens sehr wenig) abnimmt mit Zunahme von ζ , können wir also praktisch $\zeta = 6\lambda$ bis $6,5\lambda$ nehmen.

Wenn wir also setzen:

$$\zeta = 6,5\lambda,$$

sind wir gewiß nicht weit von der Wahrheit entfernt.

In einer vorhergehenden Arbeit²⁾ fand ich schon: $\zeta > 5\lambda$ und setzte ich:

$$\zeta = 6\lambda.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 86. p. 692. 1901.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 86. p. 145. 1913.

Man findet durch Substitution in (4):

$$\zeta = \frac{15 H}{a(q_1 - q_2)^2}.$$

Mit $\zeta = 6,5 \lambda$ finden wir:

$$\zeta = \frac{17 H}{a(q_1 - q_2)^2}.$$

Die Dicke einer Kapillarschicht ist aber keine Größe wie eine Wellenlänge des Lichtes bestimmter Farbe. Wir tun darum am besten, zu schließen, daß der Koeffizient in dem Zähler des Ausdruckes für λ etwa zwischen 15 und 17 gelegen ist.

Ist γ eine Konstante, so schreiben wir deshalb:

$$(6) \quad \zeta = \gamma \frac{H}{a(q_1 - q_2)^2},$$

wo nun γ zwischen 15 und 17 liegt.

§ 4. Anwendung der Thermodynamik.

Ist ε die Energie der Kapillarschicht pro *Einheit der Masse* und sind ε_1 und ε_2 die Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so setzen wir:

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1} = q.$$

Wenn S die Oberfläche der Kapillarschicht pro *Einheit der Masse* darstellt, so ist:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 - \varepsilon &= \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} r_i - \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) S & \left. \begin{array}{l} \text{vgl. Ann. d.} \\ \text{Phys. 48.} \end{array} \right\} \\ \text{und} & \\ \varepsilon - \varepsilon_1 &= \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} r_i + \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) S & \left. \begin{array}{l} \text{p. 787 u. 788.} \\ \text{1915.} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung ist im wesentlichen Gleichung (26b) der Ann. d. Phys. 17. p. 491. 1905. Nun haben wir die Grenzflächen der Kapillarschicht so gelegt, daß die mittlere Dichte der Kapillarschicht der halben Summe der Dichten von Flüssigkeit und Dampf wird. (Vgl. frühere Arbeiten.) Das spezifische Volum v in Gleichung (26b) l. c. wird deshalb:

$$v = \frac{2 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad \text{oder} \quad \rho = \frac{q_1 + q_2}{2}.$$

Da $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ die innere Verdampfungswärme r_i darstellt, ist die vorletzte Gleichung eine unmittelbare Folgerung von der letzten. Die zwei Gleichungen geben:

$$(7) \frac{v_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} r_i - \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) S = \eta \left\{ \frac{v_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} r_i + \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) S \right\}.$$

Hierin sind also v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme und H die Oberflächenspannung. Bedeutet N die Zahl von Avogadro, also die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel, so wird der mittlere Abstand zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln gegeben durch den Ausdruck:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}},$$

wo M das Molekulargewicht und ϱ_1 die Flüssigkeitsdichte darstellt.

Ist n_1 die Zahl der Molekelschichten, die die Flüssigkeit zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat, so ist also das Volumen dieser Quantität, wenn die Bildung der Kapillarschicht ohne Volumänderung vor sich geht¹⁾:

$$n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}}.$$

Ist v das spezifische Volumen der Kapillarschicht, so hat man deshalb, falls das Molekel sich bei der Verdampfung nicht ändert:

$$v = 2 n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}}.$$

Da wir nicht wissen, wie die Molekeln sich in der Kapillarschicht lagern (auch wenn wir wie hier nur Mittelstände be-

1) Die Teilungsfläche soll die Kapillarschicht in zwei gleiche Volumenteile zerteilen. In der Kapillarschicht denken wir uns nämlich, wie in meinen vorhergehenden Arbeiten, eine Ebene der Grenzflächen der Kapillarschicht parallel, derart, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Quantität der Materie sich nicht änderte. Umgekehrt denken wir uns die Kapillarschicht aus diesen homogenen Phasen entstanden. Wir haben das zum Ausdruck gebracht, indem wir sagten, „die Kapillarschicht hat sich geformt aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumen- und Maßänderung“.

trachten), können wir ebensowenig die Zahl ihrer Molekelschichten unmittelbar in Zusammenhang bringen mit ϱ_1 , ϱ_2 und S ; wir können uns aber eine dritte *homogene Phase* denken, die die mittlere Dichte

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

der Kapillarschicht hat. In jedem Falle ist die Zahl n der Molekelschichten in dieser homogenen Schicht von derselben Größenordnung als die in der Kapillarschicht selbst. Wir haben also:

$$v = n S \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho}} = 2 n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} = 2 n_2 S \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}},$$

oder

$$\frac{n^3}{\varrho_1 + \varrho_2} = \frac{4 n_1^3}{\varrho_1} = \frac{4 n_2^3}{\varrho_2} = \frac{4 (n_1^3 + n_2^3)}{\varrho_1 + \varrho_2}.$$

Durch Substitution von S aus

$$v = n S \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho}}$$

in (7) erhält man für die Kubikwurzel der Zahl N von Avogadro:

$$(7a) \quad \sqrt[3]{N} = \frac{1}{2} n \left\{ \frac{1-q}{1+q} + \frac{v_2 - v_1}{v_1 + v_2} \right\} \frac{M r_1}{\left(H - T \frac{dH}{dt} \right) (M v)^{1/2}}.$$

Man könnte nun den Ausdruck:

$$H(M v)^{1/2}$$

als die molekulare freie Energie (gewöhnlich spricht man irrigerweise von molekularer kapillarer Energie) benennen, und also den Ausdruck:

$$\left(H - T \frac{dH}{dt} \right) (M v)^{1/2} \quad \left\{ v = \text{Volumen der Kapillarschicht} \right. \\ \left. \text{pro Maßeinheit} \right\}$$

die molekulare Energie der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche nennen.

Eötvös, Ramsay und Shields haben aber die Größe:

$$H(M v_1)^{1/2} \quad \{ v_1 = \text{spezifisches Volumen der Flüssigkeit} \}$$

als molekulare Kapillarenergie eingeführt und hierbei wichtige Gesetzmäßigkeiten gefunden. Wir wollen also in (7) v durch v_1 ausdrücken. In der Nähe des Schmelzpunktes (und allgemeiner für tiefe Temperaturen) werden ϱ_2 und n_2 vernach-

löslich gegen ϱ_1 bzw. n_1 und die obige Relation zwischen n und n_1 gibt:

$$n = n_1 \sqrt[3]{4}.$$

Weiter ist in diesem Falle:

$$v = 2 v_1 \quad \text{oder} \quad v^{1/2} = v_1^{1/2} \sqrt[3]{4} \quad \text{und} \quad \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1} = 1.$$

Durch Substitution in (7) erhalten wir deshalb:

$$(8) \quad \sqrt[3]{N} = \frac{n_1}{1+q} \left(\frac{M r_i}{H - T \frac{dH}{dt}} (M v_1)^{1/2} \right).$$

Für tiefe Temperaturen finden wir also für die Kubikwurzel der Zahl von Avogadro:

$$\sqrt[3]{N} = \frac{n_1}{1+q} \frac{\text{molekulare innere Verdampfungswärme}}{\text{molekulare Energie der Kapillarschicht}^{1)}.$$

Gibbs stellt den Ausdruck:

$$H - T \frac{dH}{dt}$$

durch ε_s dar. Wir setzen also:

$$\left(H - T \frac{dH}{dt} \right) (M v_1)^{1/2} = [M \varepsilon_s],$$

Setzen wir allgemein:

$$\frac{1}{2} n_1 \left\{ \frac{1-q}{1+q} + \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1} \right\} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2} n \left\{ \frac{1-q}{1+q} + \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1} \right\} \frac{1}{\sqrt[3]{4}} = i,$$

so wird (7):

$$(9) \quad \sqrt[3]{N} = i \frac{M r_i}{[M \varepsilon_s]}.$$

Der Koeffizient i enthält zwei Unbekannte; nämlich q und n_1 . Wir wollen also versuchen, i auf andere Weise zu bestimmen. Denken wir uns hierzu, daß die homogenen Phasen bis zu der Teilungsfläche fortgesetzt werden²⁾ und wählen wir diese Fläche in der Mitte der Kapillarschicht, so haben wir den Zustand erhalten, wie er wäre, wenn die Übergangsschicht aus einer einzigen Doppelschicht bestand und der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf *diskontinuierlich*

1) Es wäre aber besser zu sprechen von molekularer Energieänderung bei der Bildung der Kapillarschicht.

2) Unter Teilungsfläche verstehe ich die Ebene, definiert auf p. 490, § 3, Ann. d. Phys. 17. 1905.

wäre. In diesem Falle ist, nach einer Bemerkung von Stefan,¹⁾ $q = 1$ oder $\varepsilon_2 - \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_1$; also:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Nun fanden wir thermodynamisch die Gleichung²⁾:

$$E - m \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = H - T \frac{dH}{dt} + m \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \left(T \frac{dp_1}{dt} - p_1 \right).$$

In dieser Gleichung stellt p_1 den Dampfdruck dar. (Diese Größe haben wir in dieser Arbeit durch p_N dargestellt.) Wir können aber

$$T \frac{dp_1}{dt} - p_1$$

ersetzen durch r_i/u . Weiter ist E die Energie der Kapillarschicht pro Einheit der Oberfläche und m die Masse ebenfalls pro Einheit der Oberfläche. Ist also ε die Energie pro Einheit der Masse, so geht die letzte Gleichung über in:

$$(10) \quad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) S + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r_i}{u}.$$

Nennen wir den Wert, den die Oberflächenspannung in dem betrachteten Fall (Diskontinuität) haben würde: H' und die Oberfläche pro Einheit der Masse: S' , so geht (10) über in:

$$(11) \quad S' \left(H' - T \frac{dH'}{dt} \right) = \frac{1}{2} \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} r_i. \quad 3)$$

Ist n_1 die Anzahl der Molekelschichten, die die Flüssigkeit bei der Bildung der Kapillarschicht beiträgt⁴⁾, und S die wirkliche Oberfläche der Kapillarschicht, so hat man für tiefe Temperaturen (wobei die Dampf-molekeln vernachlässigt werden können):

$$S' = n_1 S$$

und deshalb:

$$(11a) \quad n_1 S \left(H' - T \frac{dH'}{dt} \right) = \frac{1}{2} \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} r_i.$$

1) J. Stefan, Ann. d. Phys. u. Chem. 20. p. 663 u. 664. 1886.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 492. 1905.

3) In der Zeitschr. f. physik. Chemie 80. p. 18. 1914 habe ich diese Relation auch ohne Hilfe der Thermodynamik abgeleitet.

4) Im allgemeinen haben wir immer die Kapillarschicht ohne Masse und Volumänderung aus den homogenen Phasen geformt.

Gleichung (5) gibt für eine *diskontinuierliche* Übergangsschicht:

$$H' = \pi f \lambda^5 (\varrho_1 - \varrho_2)^2 = \frac{1}{2} a \lambda (\varrho_1 - \varrho_2)^2,$$

während die Gleichung (6) gibt:

$$H = \frac{1}{\gamma} \zeta a (\varrho_1 - \varrho_2)^2,$$

wo γ zwischen 15 und 17 liegt.

Da $\zeta = 6 \lambda$ bis $6,5 \lambda$, finden wir:

$$H' = \frac{1}{12} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2 \text{ bis } \frac{1}{13} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2$$

und deshalb:

$$\frac{H'}{H} = \frac{15}{12} \text{ bis } \frac{17}{13}.$$

Durch Substitution in (11) erhalten wir also:

$$(12) \quad n_1 S \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) = i \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i,$$

wenn i eine Zahl zwischen 0,88 und 0,40 darstellt.

Ist nun N die Zahl von Avogadro, so haben wir schon oben bemerkt, daß der (mittlere) Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit dargestellt wird durch den Ausdruck:

$$\left(\frac{M}{N \varrho_1} \right)^{1/3}.$$

Das Volumen der Quantität der Flüssigkeit, die zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat, wird also:

$$n_1 \left(\frac{M}{N \varrho_1} \right)^{1/3} S;$$

andererseits ist das Volumen gegeben durch:

$$\frac{1}{2} v = \frac{1}{\varrho_1 + \varrho_2},$$

also:

$$n_1 \left(\frac{M}{N \varrho_1} \right)^{1/3} S = \frac{1}{\varrho_1 + \varrho_2}.$$

Durch Substitution in (12) erhalten wir:

$$\sqrt[3]{N} = i \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1} \frac{M r_i}{[M \varrho_2]}.$$

Da wir gesetzt haben:

$$S' = n_1 S,$$

haben wir die Dampfdichte gegen die Flüssigkeitsdichte vernachlässigt und die Relation ist also nur bewiesen für tiefe Temperaturen. Vernachlässigen wir ϱ_2 gegen ϱ_1 , so wird also für tiefe Temperaturen:

$$(18) \quad \sqrt[3]{N} = i \frac{Mr_i}{[M\epsilon_s]};$$

wo i zwischen 0,88 und 0,40 liegt. |Hierbei ist:

Mr_i = molekulare innere Verdampfungswärme.

$[M\epsilon_s]$ = molekulare Kapillarenergie, d. h. die molekulare Änderung der Energie (nicht freie Energie) bei der Bildung der Kapillarschicht pro Einheit der Oberfläche, ohne Änderung des Gesamtvolumens.

N = Zahl der Molekeln eines Molekelgramms, falls die Molekeln sich bei der Verdampfung nicht ändern.

§ 5. Prüfung der theoretischen Ergebnisse an den experimentellen Daten.

Nach Millikan („Elektrische Ladung der Ionen in Gasen“, 1910), Rutherford und Geiger („Elektrische Ladung von α -Teilchen“, 1908) und Planck („Schwarze Strahlung“, 1901) hat man:

$$N = 6,2 \cdot 10^{23}.$$

Wo also sehr auseinander laufende Methoden den Wert $6,2 \cdot 10^{23}$ geben, adoptieren wir diesen Wert. Das linke Glied von (18) wird deshalb

$$\sqrt[3]{N} = 8,527 \cdot 10^7.$$

In (18) wird also:

$$i = \frac{8,527 \cdot 10^7 \cdot [M\epsilon_s]}{Mr_i}.$$

Dieser Wert soll nun nach unserer Theorie zwischen 0,88 und 0,40 liegen.

Wenn die Daten nicht fehlen, berechnen wir i für eine Temperatur in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes, und liegen nicht die nötigen experimentellen Daten vor, so wählen wir eine Temperatur nicht allzu weit von dem Schmelzpunkte entfernt. Ich habe nun die folgende Tabelle erhalten¹⁾:

1) Für die Besonderheiten der Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 89. p. 21—43. 1914.

Tabelle 1.

Nichtasoziierte Körper.

T_s = Schmelzpunkt (abs.) und t_s = Schmelzpunkt in Celsiusgraden. Die dritte Kolonne gibt die Temperatur an, wofür die Berechnung durchgeführt ist.

Substanz	Formel	Temperatur	t_s	T_s	$\frac{T_s}{T_k}$	$\log [M \epsilon_s]$	$\log M r_i$	ϵ
Stickstoff	N_2	65,6° abs.	-210,5°	62,5°	0,488	2,4467602	10,7711978	0,404
Sauerstoff	O_2	63	-227	46	0,298	2,5108006	10,8409713	0,398
Argon	A	90	-189	84	0,539	2,3643463	0,7088711	0,393
Kohlenoxyd	CO	102,8	-207	66	0,496	2,4595876	10,7831364	0,405
Kohlensäure	CO_2	-57	-57	216	0,611	2,7994547	11,1275900	0,400
Stickoxydul	N_2O	-60	-102,3	170,7	0,547	2,8072407	11,1314846	0,404
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	77,8	-23,7	249	0,448	3,1072277	11,4368715	0,399
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	20	-23,7	249	0,448	3,1090093	11,4841717	0,360
Äther	$C_4H_{10}O$	15,5	-112,8	160,2	0,293	3,0776995	11,4224453	0,386
Benzol	C_6H_6	34,9	-117,6	155,4	0,332	3,0593095	11,4021375	0,387
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	20	-83,8	180,2	0,362	3,0692097	11,4062948	0,392
Ameisensäures Methyl	$C_2H_4O_2$	77,3	5,4	278,4	0,493	3,1649555	11,5075941	0,378
Äthyljodid	C_2H_5J	71,2	5,4	278,4	0,493	3,1049559	11,4493781	0,386
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	183	-39	234	0,382	3,1141366	11,4735030	0,373
Anilin	C_6H_5N	0	-112	161	0,382	3,0271085	11,3823494	0,376
Queckmilber	Rayleigh	0	-39	234	0,382	2,1242659	11,4446333	0,407
	Morgan	0	-39	234	0,382	3,2448462	11,5722744	0,401
		0	-39	234	0,382	3,2298361	11,5660767	0,393
		0	-39	234	0,382	3,6983887	12,0702708	0,362
		0	-39	234	0,382	3,7063727	12,0702708	0,370
		0	-39	234	0,382	3,7475058	12,0702708	0,405

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Assoziierte Körper.

Substanz	Formel	Temperatur	t	T	$\frac{T}{T_0}$	$\log [M_e]$	$\log M_r$	i
Wasser	$(H_2O)_x$	0,0° abs.	0	273	0,428	2,8698213	11,6318616	0,147
Äthylalkohol	C_2H_5O	50	0	273	0,428	2,9012439	11,6261842	0,160
Methylalkohol	CH_3O	100	0	273	0,428	2,9663679	11,5758388	0,204
Propylalkohol	C_3H_7O	140	0	273	0,428	2,9817183	11,5483034	0,231
Essigsäure	$C_2H_3O_2$	30	-130 c.	143	0,277	2,8722817	11,6401161	0,146
		66,2	-	178,1	0,347	2,8219813	11,5103292	0,174
		97,3				2,9600121	11,5890476	0,195
		25		289,68	0,487 *)	2,7671458	11,5943462	0,127

*) Wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände allgemeine Gültigkeit hätte, so würden die Zahlen der 6. Kolonne gleichwertig sein. Statt gleichwertig zu sein, schwanken sie zwischen 0,277 und 0,611.

Die kleinen Werte von i für assoziierte Körper könnten wir nach unserer Theorie erwarten. Es wurde nämlich die Änderung der potentiellen Energie bei der Verdampfung als die innere Verdampfungswärme betrachtet, was für unveränderliche Molekeln zutrifft. Bei assoziierten Körpern dagegen wird ein Teil der inneren Verdampfungswärme verwendet, um das Molekel selbst zu ändern, und die innere Verdampfungswärme ist deshalb größer als die Änderung der potentiellen Energie sein würde bei Unveränderlichkeit der Molekeln. Denken wir uns also, daß durch irgendein Mittel die Dissoziation der Molekeln bei der Verdampfung von assoziierten Körpern verhindert werden könnte, so könnten wir die obige Betrachtung wieder auf den fingierten Prozeß anwenden; aber hierbei muß die molekulare Verdampfungswärme M_r durch einen kleineren Wert ersetzt werden. Selbstverständlich ist das auch der Fall mit $[M_e]$; aber in der Kapillarschicht ist die Dissoziation nur auf halbem

Wege. Prozentisch muß also Mr_i mehr vermindert werden als $[Mc_s]$, um wieder den Faktor 0,38—0,40 zu erhalten. Umgekehrt können wir deshalb in *Wirklichkeit* für assoziierte Körper einen Wert kleiner als 0,38—0,40 erwarten; das ist gerade, was obige Tabelle lehrt. Formel (13) ist abgeleitet für Temperaturen, die nicht allzu weit von dem Schmelzpunkte entfernt sind. Für viele Stoffe fehlen aber die experimentellen Daten, um die Berechnung bei tiefen Temperaturen durchzuführen; wir haben uns darum begnügen müssen, den Faktor i zu berechnen für die tiefsten Temperaturen, wofür die experimentellen Daten vorliegen. Für Äthyljodid, Nitrobenzol und Anilin sind diese Temperaturen schon ziemlich hoch. Unsere Tabelle lehrt, daß durch Extrapolation für tiefere Temperaturen im Zusammenhang mit den Werten von i für Körper, wofür bei mehr als einer einzigen Temperatur die Berechnung durchgeführt ist (Äther, Benzol), jedenfalls wieder in der Nähe des Schmelzpunktes ein Wert für i gefunden wird in der Nähe der Zahlen 0,37—0,38. Wo nun unsere theoretischen Betrachtungen einen Wert gaben unmittelbar in der Nähe von 0,39—0,40, können wir schließen, daß unsere Betrachtungen sich gut anschließen an die experimentellen Daten.¹⁾

Hätten wir, statt $N = 6,2 \cdot 10^{23}$ zu setzen, den Wert von Perrin: $N = 6,86 \cdot 10^{23}$ adoptiert, so wären unsere Zahlen in der Tabelle für i 3,4 Proz. größer ausgefallen. Der Mittelwert von i wird also in diesem Falle 0,39 statt 0,38.

† Wenn die Kapillarschicht aus einer einzigen Molekelreihe bestand und der Übergang zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase diskontinuierlich wäre, so würde in (11) $H' = H$ und $S' = S$; der Faktor i in (13) hätte in diesem Falle den Wert 0,5. Das sehen wir auch in folgender Weise. Formel (8) lehrt, daß unser Faktor i nichts anderes ist als der Ausdruck:

$$\frac{n_1}{1 + q},$$

wo n_1 die Zahl der Molekelschichten der Flüssigkeit bedeutet, die die Kapillarschicht dargestellt haben, während:

$$q = \frac{s_2 - s}{s - s_1}.$$

1) Um so mehr, da wir gerade für die einfachen Körper wie N_2 , O_2 , A, CO, CO_2 , N_2O , wo wir wenig Änderung in dem Bau der Molekeln erwarten, einen Wert für i finden ganz in der Nähe von 0,39 (Argon) oder 0,4.

Nach einer Bemerkung von Stefan (vgl. oben) ist nun für $n_1 = 1$ auch $q = 1$, und unser Faktor

$$\frac{n_1}{1+q}$$

wird also $\frac{1}{2}$ oder $i = 0,5$ statt 0,89.

§ 6. Die Dicke und die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht.

Aus dem vorhergehenden Paragraphen haben wir gesehen, daß Formel (6) am Ende von § 3 für die Dicke ζ wenigstens für tiefe Temperaturen mit $\gamma = 15-17$ einen Wert gibt, der sehr gut im Einklang ist mit den Daten der experimentellen Untersuchungen. Für tiefe Temperaturen können wir aber ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen; der Nenner von Formel (6) wird in diesem Falle: $a \varrho_1^2$, und das ist der sogenannte Molekulardruck der Flüssigkeit. Wir wollen diese bekannte Größe durch K darstellen. Für die Dicke der Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen erhalten wir deshalb etwa:

$$(15) \quad \zeta = \frac{16 H}{K}.$$

Das ist also das Achtfache des van der Waals-Kelvin-schen Wertes¹⁾:

$$\zeta = \frac{2 H}{K}.$$

Der Wert der Funktion a und der des Molekulardruckes $a \varrho_1^2 = K$ ist nicht unmittelbar durch das Experiment gegeben; van der Waals hat daher die Größe K mit Hilfe seiner Zustandsgleichung berechnet. Er fand auf diese Weise (für gewöhnliche Temperatur):

	Äther	Alkohol	Schwefelkohlenst.	Wasser
$\frac{2 H}{K}$	0,29 $\mu\mu$,	0,25 $\mu\mu$,	0,23 $\mu\mu$,	0,15 $\mu\mu$,

Nach (15) würden wir also erhalten etwa:

$$\zeta \quad 2,3 \mu\mu, \quad 2 \mu\mu, \quad 2 \mu\mu \text{ und } 1,2 \mu\mu.$$

Indessen wissen wir, daß a eine Temperaturfunktion ist. Die Formeln, die van der Waals bzw. Clausius für diese Funktion gegeben haben, sind nur zwei von vielen. Berthelot

1) J. D. van der Waals, „Die Kontinuität usw.“ Zweite verbesserte Auflage. I. p. 114. 1899.

hat aber die Ungenügendheit sämtlicher Formeln gezeigt.¹⁾ Indessen kann für Wasser die van der Waalssche Formel:

$$a = \text{Konstante} \times e^{1 - \frac{T}{T_k}}$$

nicht sehr viel von der Wirklichkeit differieren. Van Laar²⁾ hat nämlich mit Hilfe der durch Clausius abgeänderten van der Waalsschen Zustandsgleichung den Druck des gesättigten Dampfes ziemlich genau berechnen können, wenn er für a die van der Waalssche Formel benutzte. Mit Hilfe dieser Formel habe ich für Wasser die Werte des Ausdrucks:

$$\frac{H}{a(p_1 - p_2)^2}$$

in Formel (6) (vgl. oben) für den Ausdruck der Dicke ζ der Kapillarschicht berechnet und gefunden:

Temp.	p_1 (Fl.)	p_2 (Df.)	$(p_1 - p_2)^2$	a	$a(p_1 - p_2)^2$	H	$\frac{H}{a(p_1 - p_2)^2}$	a'	$a'(p_1 - p_2)^2$	H	$\frac{H}{a'(p_1 - p_2)^2}$
0°	0,9999	0,000005	1,000	177	177	73,2	418	182	182	402	402
100	0,9584	0,0006	0,918	151	139	57,15	414	154	142	402	402
140	0,9264	0,0020	0,854	142	121	49,42	408	145	124	399	399
200	0,8628	0,0079	0,731	129	94,6	38,0	402	131	96	396	396

Bis auf einen Faktor

Die Werte bei 0°, 100° und 140° für die Kapillarkonstante H sind nach Ramsay und Shields angenommen. Zwischen 80° und 140° nimmt H fast linear mit der Temperatur ab um 0,19 pro Grad. Extrapolation gibt daher für 200°: $H = 38$.

Ändert man die van der Waalssche Funktion ein wenig ab, und setzt man:

$$a = \text{Konstante} \times e^{1,06 \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)},$$

so wird der Ausdruck (16) invariant bis 200°. Formel (6) gibt in diesem Falle für die Dicke der Kapillarschicht von 0° bis 200° $\zeta = 1,8$ Millimikron.³⁾

1) D. Berthelot, Arch. Néerl. (2) 5. p. 417—446. 1902. Volume jubilaire Lorentz.

2) J. J. van Laar, „Die Thermodynamik in der Chemie“. p. 64.

3) Die Konstante in der Formel a ist berechnet mit Hilfe von $v_s = 2,33$ ccm pro Gramm (Nadejdine) und $p_s = 200,5$ Atm. (Cailletet und Colardeau).

Für Temperaturen genügend weit von der kritischen gelegen, finden wir also im allgemeinen einen Wert von 1,5 bis 2 Millimikron.

Bemerkung.

Für tiefe Temperaturen gibt (6):

$$(6a) \quad H = \frac{1}{\gamma} \cdot \zeta a (\varrho_1 - \varrho_2)^2 = \frac{1}{\gamma} \zeta a \varrho_1^2,$$

wo γ zwischen 15 und 17 liegt.

Durch Differentiation findet man:

$$(17) \quad \frac{1}{H} \frac{dH}{dt} = \frac{2}{\varrho_1} \frac{d\varrho_1}{dt} + \frac{1}{a} \frac{da}{dt}.$$

Den Ausdruck

$$- \frac{1}{H} \frac{dH}{dt}$$

nennen wir den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung. Wir stellen sie durch β dar. Also:

$$\beta = - \frac{1}{H} \frac{dH}{dt}.$$

Wird das spezifische Volumen der Flüssigkeit durch v_1 dargestellt, so ist

$$\frac{1}{v_1} \frac{dv_1}{dt}$$

der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit und wir setzen:

$$k = \frac{1}{v_1} \frac{dv_1}{dt}.$$

Cantor fand nun:

$$\beta = 2,38 k.$$

In Wirklichkeit findet man aber für β/k bei dem *Schmelzpunkt*:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Benzol	Essigsäure
k	3,65	3,81	3,74	3,74	3,73
	Tetrachlorkohlenstoff	Argon	Phenol	Thymol ¹⁾	
$\frac{\beta}{k}$	3,72	3,64	3,53	3,47	

1) Bei Phenol und Thymol sind die Werte der Kapillarspannung gegen Luft benutzt. Die Zahlen 3,53 und 3,46 sind also um einige Procente zu niedrig.

Unsere Relation (17) gibt:

$$\beta = 2k - \frac{1}{a} \frac{da}{dt},$$

denn:

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = -\frac{1}{v_1} \frac{dv_1}{dt} = -\frac{k}{v_1} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dt} = -k.$$

Mit Hilfe der van der Waals'schen Formel für a würde man also erhalten:

$$\beta = 2k + \frac{1}{T_k}.$$

Wir setzen ein wenig allgemeiner:

$$\beta = 2k + \nu \frac{1}{T_k},$$

wo nun aber ν niemals allzuviel von Eins differieren darf. In der Tat lehrt nun die Berechnung, daß man für viele Körper beim Schmelzpunkt hat:

$$(18) \quad \beta = 2k + \frac{1,15}{T_k}.$$

Für Körper, deren Kapillarkonstante durch die bekannte Relation von Ramsay und Shields gegeben wird, können wir noch folgende Bemerkung machen. Für Flüssigkeiten nämlich, die keine starke Assoziation zeigen, hat man nach Oswald und Davies bei tiefen Temperaturen für den Ausdehnungskoeffizienten:

$$(19) \quad k = \frac{1}{2T_k - T},$$

wo T bzw. T_k die absolute Temperatur der Beobachtung und die absolute kritische Temperatur darstellen. Nach Ramsay und Shields ist für solche Körper:

$$H(Mv_1)^{1/2} = A(T_k - T - d),$$

wo A und d Konstanten darstellen. Der Wert von d liegt in der Nähe von 6° . Die letzte Relation gibt:

$$(20) \quad \beta = \frac{2}{3}k + \frac{1}{T_k - T - d}.$$

(19) und (20) geben:

$$\frac{\beta}{k} = 2,66 + \frac{T + 2d}{T_k - T - d}.$$

Für Äther ist z. B. nach Ramsay und Shields $d = 8,5$; deshalb wird z. B. für $T = \frac{1}{2} T_k = -39,3^\circ$:

$$\frac{\beta}{k} = 3,66 + \frac{8 \cdot 8,5}{467,4 - 17} = 3,77.$$

Im ganzen habe ich nebenstehende Tab. 2 erhalten.¹⁾ Der Ausdehnungskoeffizient k , der Ausdruck

$$2k + \frac{1,15}{T_k},$$

der Temperaturkoeffizient β , die Oberflächenspannung und das Verhältnis β/k sind alle berechnet für die Temperatur, angegeben in der dritten Kolonne. Für Äther sind die Berechnungen ausgeführt für die *zwei* Temperaturen: 0° und $-39,3^\circ$. Das Verhältnis β/k nimmt also zu mit der Temperatur, wie ich auch für andere Körper gefunden habe. Für Sauerstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Phosphortrichlorid, Aceton, Äther und Allylalkohol sind die Berechnungen gemacht für Temperaturen *oberhalb* des Schmelzpunktes. Bei dem Schmelzpunkt würde man also kleinere Werte für β/k gefunden haben. Weiter sind die gefundenen Werte für β/k bei Phenol, Nitrobenzol, Thymol zu klein; denn wir haben für diese Körper die Kapillarkonstante gegen Luft benutzt. Bei dem Schmelzpunkte erhalten wir also für alle betrachteten Körper²⁾, ausgenommen Wasser und Allylalkohol, für β/k einen Wert, der nur wenig verschieden ist von 3,6—3,7. Das ist also beträchtlich höher als der Cantorsche Wert: 2,83.

Kehren wir nach dieser Bemerkung zurück zur Bestimmung der Dicke und Struktur der Kapillarschicht. Die Weise, worauf Formel (4) (vgl. § 3) für die Dicke der Kapillarschicht abgeleitet ist, setzt voraus, daß der Mittelwert des Gradienten der Dichte in der Kapillarschicht groß sein muß. Für tiefe Temperaturen ist sie also am besten geeignet. Wenn wir aber einmal die Dicke der Kapillarschicht bei *tiefen* Temperaturen bestimmt haben (wir fanden hierfür 1,5—2 Millimicron), so können wir weiter mit Hilfe der Thermodynamik

1) Für die Besonderheiten der Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 86, p. 159—173. 1913.

2) Nebenstehende Tabelle enthält *alle* Körper, wofür die nötigen Daten bekannt sind.

Tabelle 2.

T_s bedeutet den Schmelzpunkt (abs.) und t_s = Schmelzpunkt in Celsiusgraden.

Substanz	Formel	Temp.	t_s	T_s	$\frac{T_s}{T_k}$	k	$2k + \frac{1,15}{T_k}$	β	$\frac{\beta}{k}$
Stickstoff	N_2	-210,5°	-210,5°	62,5°	0,488	0,00543	0,0198	0,0198	3,65
Sauerstoff	O_2	-204	-227	46	0,298	0,00398	0,01517	0,0148	3,81
Argon	A	-189	-189	84	0,339	0,00454	0,0164	0,0170	3,74
Benzol	C_6H_6	5,4	5,4	278,4	0,493	0,001179	0,00439	0,00435	3,74
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	16,7	16,7	289,7	0,487	0,00106	0,0040	0,00395	3,73
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	0	23,77	249,23	0,448	0,001184	0,00447	0,00440	3,72
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0	83,8	189,2	0,362	0,001274	0,00483	0,0048	3,77
Phosphortrichlorid	PCl_3	0	111,8	161,2	0,289	0,001139	0,00436	0,0043	3,77
Siliciumtetrachlorid	$SiCl_4$	0	—	—	—	0,001331	0,00496	0,0049	3,68
Kohlenoxyd	CO	-207	-207	66	0,496	0,00486	0,0183	0,0182	3,74
Phenol	C_6H_5O	42,7	42,7	315,7	0,332	0,000821	0,0033	0,0029	3,53
Äther	C_2H_5O	39,3	117,6	165,4	0,382	0,00082	0,0032	0,00281	3,4
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	3,6	3,6	276,6	—	0,00086	—	0,0029	3,51
Anilin	C_6H_7N	0	6	267	—	0,00086	—	0,00293	3,46
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	51,5	51,5	324,5	—	—	—	—	—
Aceton	C_3H_6O	0	—	179	0,352	0,00132	0,049	0,00525	3,93
Äther	$C_4H_{10}O$	0	-117,6	165,4	0,332	0,00151	—	0,0064	4,25
Wasser	H_2O	0	0	273	0,428	negativ	—	0,00168	sehr groß negativ
Allylalkohol	C_3H_7O	0	50	223	—	0,00097	0,00405	0,0044	4,53

die Berechnung bis zu der kritischen Temperatur weiter verfolgen.

Statt die Dicke zu berechnen, bestimmen wir aber in diesem Paragraphen erstens die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht; was selbstverständlich auf dasselbe hinausläuft.

Oben fanden wir schon die thermodynamische Gleichung:

$$(10) \quad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) S + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r_t}{u}.$$

In dieser Relation stellen ε , S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro *Einheit der Masse* dar; ε_1 und ε_2 sind die Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_t ist die innere Verdampfungswärme; v_1 und v_2 stellen die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar, während: $u = v_2 - v_1$. Da wir die Teilfläche derart gelegt haben, daß, wenn die Kapillarschicht weggewonnen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte, und weiter die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände der Teilfläche gelegt haben, so erhalten wir für die mittlere Dichte der Kapillarschicht:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2},$$

oder für das spezifische Volumen:

$$(21) \quad v = \frac{v_1 + v_2}{2}.$$

Ist N die Zahl der Molekeln in einem Grammmolekel (Avogadro'sche Zahl) und *ändert sich das Molekulargewicht nicht* bei der Verdampfung, so ist, wie schon oben bemerkt, der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit bzw. des Dampfes:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \rho_1}} \quad \text{und} \quad \sqrt[3]{\frac{M}{N \rho_2}},$$

wenn M das Molekulargewicht bedeutet. Wenn also die Flüssigkeit und der Dampf bzw. n_1 und n_2 Molekelschichten zur Bildung der Kapillarschicht „beigetragen“ haben, so wird die Dicke der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N \rho_1}} + n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N \rho_2}}.$$

Durch die Lage der Teilfläche wird aber:

$$n_1 \sqrt{\frac{M}{N \varrho_1}} = n_2 \sqrt{\frac{M}{N \varrho_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_1}{\sqrt{\varrho_1}} = \frac{n_2}{\sqrt{\varrho_2}} = \frac{n_1 + n_2}{\sqrt{\varrho_1} + \sqrt{\varrho_2}}$$

Stellen wir die Gesamtzahl $n_1 + n_2$ durch n dar, so erhalten wir also als Ausdruck für die Dicke ζ der Kapillarschicht:

$$(22) \quad \zeta = \frac{2n}{\sqrt{\varrho_1} + \sqrt{\varrho_2}} \sqrt{\frac{M}{N}}$$

Weiter ist: $v = \zeta S$, oder:

$$S = \frac{v}{\zeta} = \frac{\frac{1}{2}}{(\varrho_1 + \varrho_2) \zeta};$$

deshalb:

$$S = \frac{1}{n} \frac{\sqrt{\varrho_1} + \sqrt{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} \sqrt{\frac{N}{M}}$$

Schreiben wir weiter:

$$(23) \quad \frac{n_1 + n_2}{2} - s = \Delta s,$$

so ist Δs die Differenz zwischen der halben Summe der Energien von Flüssigkeit und Dampf einerseits und der Energie der Kapillarschicht andererseits (alles pro Einheit der Masse). Durch Substitution von (21), (22) und den Ausdruck für S und (23) in (10) erhalten wir:

$$(24) \quad \frac{\Delta s}{r_1} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{1}{n} \frac{\sqrt{\varrho_1} + \sqrt{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} \sqrt{\frac{N}{M}} \frac{H - T \frac{dH}{dt}}{r_1}.$$

Es gibt wenige Körper, für welche die Oberflächenspannung vom Schmelzpunkte bis zur kritischen Temperatur bekannt ist. Für Benzol sind die notwendigen Daten gegeben durch die Untersuchungen von Ramsay und Shields einerseits und Timberg [zwischen Schmelzpunkt (5,4°) und 70,1°] andererseits. Für 80,2° ist die Verdampfungswärme von Benzol bestimmt durch Brown (1905). Er findet $r = 94,9$ kal. oder in Arbeitswert: $r = 94,9 \cdot 4,2 \cdot 10^7 = 398,58 \cdot 10^7$ erg. Für andere Temperaturen liegen keine Daten für die Verdampfungswärme vor, und wir wollen also r mit Hilfe der Dampfspannungen nach Young und der Clapeyron-Clausiussschen Formel berechnen. Dazu benutzen wir für die Dampfspannung die Formel:

$$(25) \quad \log p_k - \log p = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right),$$

wo f als eine nur wenig sich ändernde Temperaturfunktion betrachtet werden muß. Durch Differentiation finden wir:

$$\frac{d \text{ Nep. Log. } p}{dt} = f \frac{T_k}{T^2} - \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right) \frac{df}{dt}$$

und deshalb für die molekulare Verdampfungswärme:

$$(26) \quad Mr = M \left\{ f \frac{T_k}{T} - (T_k - T) \frac{df}{dt} \right\} p u.$$

Wir berechnen nun erstens f mit Hilfe von (25) und erhalten¹⁾:

t	f	$\frac{df}{dt}$	t	f	$\frac{df}{dt}$
10°	6,79925	- 0,0037	160°	6,50402	0,00093
20	6,76230	- 0,00391	170	6,5133	0,00126
30	6,72320	- 0,00373	180	6,5259	0,00164
40	6,68595	- 0,00361	190	6,5423	0,00193
50	6,64980	- 0,00318	200	6,5616	0,00231
60	6,61425	- 0,00248	210	6,5847	0,00261
70	6,5862	- 0,00167	220	6,6108	0,00288
80	6,5614	- 0,0017	230	6,6396	0,00326
90	6,5444	- 0,00135	240	6,67217	0,00351
100	6,5277	- 0,00095	250	6,7073	0,00378
110	6,51425	- 0,000619	260	6,74512	0,00394
120	6,50475	- 0,00018	270	6,78453	0,00398
130	6,49856	+ 0,00017	280	6,82434	
140	6,4968				
150	6,4985				
160	6,50402				

Schon Guye (Ph. A.) fand für $t = 26,3, 80,3, 115,4, 175,1, 207,4, 242,2$ und $272,9^\circ$ als Werte von f : 2,923, 2,851, 2,827, 2,828, 2,853, 2,893 und 2,935. Unsere Werte schließen sich also gut denen von Guye an. Bei $115,4^\circ$ und $175,1^\circ$ erhält Guye die kleinsten Werte von f . Zwischen diesen Temperaturen liegt deshalb ein Minimum. Wir finden dieses Minimum in der Nähe von 140° ; denn zwischen 130° und 140° wird

$$\frac{df}{dt} = - 0,00018$$

und zwischen 140° und 150° finden wir:

$$\frac{df}{dt} = + 0,00017.$$

1) Für die Besonderheiten der Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 90. p. 94ff. 1915.

Nach Formel (26) haben wir nun weiter für die Verdampfungswärme:

$$(26a) \quad r = \left\{ f \frac{T_k}{T} - (T_k - T) \frac{df}{dt} \right\} p u.$$

Um die Formel zu prüfen, berechnen wir r für 80° und erhalten folgende Rechnung:

$$f \frac{T_k}{T} = 6,5614 \cdot \frac{561,5}{353} = 10,437; \quad - \frac{df}{dt} = \frac{0,00248 + 0,0017}{2} = 0,0021;$$

also:

$$f \frac{T_k}{T} - (T_k - T) \frac{df}{dt} = 10,875.$$

Nach Ramsay und Shields ist $e_1 = 0,8125$ und $e_2 = 0,0027$ oder $v_1 = 1,2308$ und $v_2 = 370,37$; deshalb $v_2 - v_1 = u = 369,14$; weiter ist nach Young $p = 75,5$ cm oder in Dyne pro Quadratcentimeter:

$$p = \frac{75,5}{76} \cdot 1,0133 \cdot 10^6.$$

Durch Substitution von u und p in (26a) erhalten wir also für 80° C:

$$r = 40,4 \cdot 10^8 \text{ erg.}$$

Dieser Wert ist also sehr gut im Einklang mit dem experimentellen Werte:

$$r = 94,9 \text{ kal} = 94,9 \cdot 4,2 \cdot 10^7 = 39,8 \cdot 10^8 \text{ erg}$$

bei $80,2^\circ$ nach Brown (1905).

In Formel (24) setzen wir:

$$\frac{1}{2} \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2} = A \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{e_1} + \sqrt[3]{e_2}}{e_1 + e_2} \sqrt[3]{\frac{N}{M}} \frac{H - T \frac{dH}{dt}}{r_1} = B,$$

so daß sie die Form annimmt:

$$(24a) \quad \frac{\Delta s}{r_1} = A - \frac{B}{n}.$$

Bei tiefen Temperaturen kann e_2 gegen e_1 vernachlässigt werden und wird $A = 0,5$, während:

$$B = \frac{\sqrt[3]{e_1}}{e_1} \sqrt[3]{\frac{N}{M}} \frac{H - T \frac{dH}{dt}}{r_1} = \frac{H - T \frac{dH}{dt}}{M r_1} \left(\frac{M}{e_1} \right)^{2/3} \sqrt[3]{N}.$$

Bei tiefen Temperaturen ist B also der Koeffizient i in der Gleichung (13) von § 4:

$$(13) \quad \sqrt[3]{N} = i \frac{M r_1}{[M e_1]}.$$

Für 20° fanden wir mit Hilfe der Zahl $N = 6,2 \cdot 10^{22}$ als Wert von i : $i = 0,378$. Für 20° wird Gleichung (24a) deshalb für Benzol:

$$\frac{ds}{r_1} = 0,5 - \frac{0,378}{n}$$

Für die meisten nicht assoziierten Körper fanden wir übrigens in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$i = 0,37 \text{ bis } 0,38.$$

Für nicht assoziierte Körper setzen wir daher für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$(24b) \quad \frac{ds}{r_1} = 0,5 - \frac{0,375}{n}$$

Oben fanden wir als Größenordnung der Dicke der Kapillarschicht ca. 2 $\mu\mu$. Formel (22) gibt also für n bei Benzol, wenn wir ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen:

$$n = \frac{1}{2} \times 2 \times 10^{-7} \sqrt[3]{\frac{N \varrho_1}{M}} = 10^{-7} \times 10^7 \sqrt[3]{\frac{620 \times 0,9}{78}} = 2 (\text{rund}).$$

Indessen ist n die Zahl der Molekelschichten, die man von Flüssigkeit und Dampf zu nehmen hat, um die Kapillarschicht hieraus ohne Volum- und Maßänderung zu bilden. Bei der Bildung der Kapillarschicht schicken sich die n Molekelschichten. Wir denken uns nun eine *homogene* Phase, welche dieselbe Dichte hat wie die mittlere Dichte

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

der Kapillarschicht. Der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln wird nun gegeben durch den Ausdruck:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}$$

Wir nennen nun:

$$\Re = \zeta \cdot \sqrt[3]{\frac{M}{N \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}$$

die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht. Der Zusammenhang zwischen n und \Re wird gegeben durch:

$$(27) \quad \Re = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}} n.$$

Wir schreiben $\mathfrak{R} = qn$. Für Benzol wird beim Schmelzpunkt $n = 1,59$. Wir erhalten deshalb etwa 3 Molekelschichten in der Kapillarschicht. Mit Hilfe von (26) habe ich nun für verschiedene Temperaturen die Verdampfungswärme von Benzol berechnet und weiter die Koeffizienten A und B in der Relation (24a) bestimmt und gefunden¹⁾:

Benzol.			
t	A	B	$\vartheta = \frac{T}{T_0}$
20°	0,5	0,378	0,522
50	0,4980	0,4242	0,575
80	0,4967	0,4726	0,629
100	0,4941	0,4988	0,664
150	0,4802	0,6175	0,753
200	0,4290	0,7500	0,842
250	0,3674	1,0438	0,931
275	0,2645	1,4660	0,976

Die Formeln, welche van der Waals und Bakker für die Dicke ζ der Kapillarschicht gegeben haben, geben für die kritische Temperatur einen unendlichen Wert. Das lehrt für sich selbst nichts Wesentliches; denn bei dieser Temperatur kann man von einer Kapillarschicht nicht mehr reden, aber man kann erwarten, daß bei höheren Temperaturen, wenigstens in der Nähe der kritischen, die Dicke der Kapillarschicht zunimmt mit der Temperatur, um in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur sehr groß zu werden. Was lehrt nun unsere Relation (24a)? In dieser Zeitschrift²⁾ fand ich für die kritische Temperatur:

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{A}{n} = 0$$

und selbstverständlich haben wir für diese Temperatur $\lim A = 0$. Kraft (24a) hat man also bei der kritischen Temperatur:

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{B}{n} = 0.$$

Für CO_2 können wir die Berechnung für A und B bis in die unmittelbare Nähe der kritischen Temperatur verfolgen und finden:

1) Für die Besonderheiten dieser Berechnung vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie 90. p. 99—104. 1905.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. p. 788. 1915.

Kohlensäure.

t	A	B	$\vartheta = \frac{T}{T_1}$
-25°	0,458	0,7964	0,815
-10	0,425	0,829	0,864
0	0,405	0,8825	0,897
10	0,365	1,09	0,920
20	0,300	1,343	0,963
25	0,204	1,488	0,979
28	0,198	1,726	0,989
30	0,140	2,456	0,995
31,12	0,059	17,075	0,999

Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Werten von B und der Temperatur.

Wir sehen, daß die Kurve asymptotisch ist an eine Rechte senkrecht zu der Temperaturachse unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur. Die Größe B wird also in diesem Falle sehr groß, und da nun:

$$\lim \frac{B}{n} = 0,$$

wird auch n sehr groß.

Beim Schmelzpunkt dagegen gibt Formel (22) mit $\zeta = 2 \mu\mu$ und ϱ_1 ca. $1,1 : n = 2,5$.

Wie wir schon bemerkt haben, ist aber a in der Formel (6) für die Dicke ζ der Kapillarschicht eine Temperaturfunktion, doch soviel können wir wohl sagen, daß diese Änderung nicht groß genug ist, um die Größenordnung der Zahl n zu ändern. Für n können wir also bei tiefen Temperaturen 2 bis 3 nehmen, so daß die Zahl \mathfrak{R} der Molekelschichten in der Kapillarschicht kraft (27) von der Ordnung 3 wird.

Mit $n = 2$ gibt (24b) für nicht assoziierte Körper:

$$\frac{\Delta s}{r_1} = 0,3 \text{ (rund).}$$

Auch für Äther habe ich die Werte von A und B berechnet. (Vgl. nachstehende Tabelle.)

Um nun eine Idee zu bekommen, wie ungefähr die Anzahl \mathfrak{R} der Molekelschichten in der Kapillarschicht mit der

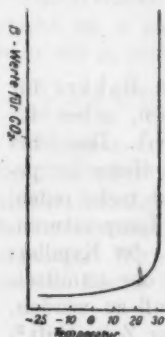


Fig. 3.

Äther.

t	A	B	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
0°	0,5	0,3778	0,584
20	0,497	0,453	0,627
50	0,492	0,4759	0,691
80	0,482	0,5319	0,755
120	0,451	0,6478	0,841
150	0,403	0,8295	0,905
160	0,3774	0,9525	0,926
170	0,3421	1,080	0,948
180	0,2899	1,176	0,969
190	0,1930	1,4611	0,990
193	0,1212	1,9552	0,997

Temperatur zunimmt, habe ich für verschiedene Werte von $\Delta\varepsilon/r_i$ und verschiedene Temperaturen n berechnet und folgende Tabelle für Benzol erhalten:

Benzol.

$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0,45$	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0	$\vartheta = \frac{T}{T_i}$	
t											
0° ¹⁾	7,2	3,6	2,4	1,8	1,46	1,2	1,04	0,9	0,8	0,72	0,486
20	7,5	3,7	2,5	1,9	1,5	1,27	1,07	0,93	0,88	0,75	0,522
50	8,8	4,3	2,9	2,14	1,7	1,4	1,22	1,07	0,95	0,85	0,575
80	10,1	4,9	3,2	2,4	1,9	1,6	1,4	1,19	1,06	0,95	0,629
100	11,3	5,3	3,46	2,6	2,04	1,7	1,45	1,26	1,12	1,02	0,664
150	20,4	7,7	4,74	3,4	2,68	2,2	1,87	1,6	1,4	1,3	0,753
200	negat.	+26°)	9,5	5,9	4,2	3,3	2,7	2,28	2	1,75	0,842
250	"	negat. +60°)	15,5	8,88	6,23	4,8	3,9	3,29	2,8	2,8	0,931
275	"	"	negat. negat. +101,1°)	22,7	12,8	8,9	6,8	5,5	5,5	5,5	0,976

Wir fanden nun, daß $\Delta\varepsilon/r_i$ sich vom Schmelzpunkte bis zur kritischen Temperatur ändert von 0,3 bis 0,4 beim Schmelzpunkt, bis 0 bei der kritischen Temperatur.

Mit

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0,3 \text{ bis } 0,4$$

wird in der Nähe des Schmelzpunktes $n = 2$ bis 3 und also die Zahl \mathfrak{R} der Molekelschichten in der Kapillarschicht 3 bis 4. Um ein Bild zu geben, wie \mathfrak{R} sich nun mit der Temperatur

1) Auch für den Zustand der Überschnelzung habe ich bei 0° A und B berechnet. Young und Ferche geben $p = 2,65$ cm, und H ist berechnet mit Hilfe von Daten nach Ramsay, Shields und Timberg in der Nähe von 5,4° durch Extrapolation.

2) Zufolge der hyperbolischen Beziehung zwischen $\Delta\varepsilon/r_i$ und n geht der Übergang von negativ zu positiv durch das Unendliche.

ändern könnte, sind die betreffenden Zahlen, welche nun \mathfrak{R} andeuten, mit fetter Schrift gedruckt.

Auf ähnliche Weise fand ich für CO_2 :

Kohlensäure.												
$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0,45$	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0	$\delta = \frac{T}{T_i}$		
t												
-25°	99,5	13,8	7,4	5	3,8	3,1	2,6	2,2	1,9	1,7	0,815	
-10	negativ	26	10,1	6,3	4,6	3,6	2,9	2,5	2,2	1,9	0,864	
0	"	176,8	58,8	8,4	7,7	4,3	3,5	2,8	2,5	2,2	0,897	
10	"	negat.	72,7	17	9,5	6,6	5,07	4,1	3,14	2,9	0,929	
20	"	"	negat.	$\pm \infty$	27	13,4	9	6,7	5,36	4,5	0,968	
25	"	"	"	negat.	negat.	372	27,5	14,3	9,7	7,3	0,979	
28	"	"	"	"	"	868	36	17,6	11,6	8,8	0,989	
30	"	"	"	"	"	negat.	negat.	60,9	23,6	17,4	0,995	
31,12	"	"	"	"	"	"	"	negat.	1897	289	0,999	

Da bei der kritischen Temperatur

$$\frac{\Delta \varepsilon}{r_i} = 0$$

wird, ist bei 31,12° der Wert von $\Delta \varepsilon / r_i$ sehr klein, und deshalb liegt \mathfrak{R} zwischen 900 und 1800. Für $\mathfrak{R} = 1000$ würde das eine Dicke ζ der Kapillarschicht geben, berechnet auf folgende Weise:

$$\zeta = 1000 \sqrt[3]{\frac{M}{N \rho_k}} = 1000 \frac{3,58}{8,815 \times 10^7} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{0,464}} = \frac{1}{2} \times 10^{-4} \text{ cm (rund)} \\ = 0,5 \text{ mikron.}$$

In früheren Arbeiten kam ich schon zu einer solchen Größenordnung für die Dicke der Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur. So fand ich auch in *Scientia* (82) (1911) für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur eine Strecke von der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes, und es ist mir unbegreiflich, daß Wilder D. Bancroft¹⁾ bei der Besprechung meiner Arbeit sagen konnte:

„One of the interesting things in the book is the account of Kamerlingh Onnes work disproving the experiments of de Heen and of Teichner in regard to densities at or near the critical temperature. A rather curious psychological point comes in here. The author is distinctly on the side of Onnes,

1) W. D. Bancroft, *Journ. of Phys. Chem.* 16. p. 616. 1912.

but his own theory would have permitted him to account for the results of de Heen and of Teichner in case they had been true; consequently the author would like to have them true and he is inclined to think that they may be true. What is comes down to is that the Author's theoretical considerations are of no value in enabling him to distinguish between the two possible cases."

Gewiß ist eine Dicke der Kapillarschicht von der Größenordnung einer Wellenlänge des Lichtes groß gegen den Abstand zweier benachbarter Molekeln, aber gewiß auch *sehr klein* gegen die Übergangsschicht, wie sich de Heen und Teichner die Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur denken.

Ich bin deshalb nicht einverstanden mit Bancroft, wenn er sagt, meine Theorie hätte mich instand setzen können, von de Heens und Teichners Resultaten Rechenschaft zu geben, vorausgesetzt, daß diese Resultate richtig gewesen wären.

Auch für Äther habe ich eine Tabelle berechnet und gefunden:

Äther.											
$\frac{ds}{T_c}$	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
0°	7,5	3,7	2,52	1,88	1,5	1,26	1,08	0,94	0,84	0,75	0,584
20	9,6	4,7	3,1	2,3	1,8	1,5	1,3	1,14	1,01	0,91	0,627
50	11,3	5,17	3,4	2,5	1,9	1,6	1,4	1,21	1,03	0,97	0,691
80	16,6	6,5	4,03	2,9	2,3	1,9	1,6	1,4	1,2	1,1	0,755
120	647	12,7	6,41	4,3	3,2	2,53	2,15	1,8	1,6	1,43	0,841
150	negat.	+276	15,6	8	5,4	4,08	3,28	2,7	2,35	2,05	0,905
160	"	negat.	+35	12,3	7,5	5,4	4,2	3,5	2,9	2,5	0,928
170	"	"	negat.	+35	10,6	7,6	5,6	4,5	3,7	3,1	0,948
180	"	"	"	negat.	+29,4	13	8,4	6,2	4,9	4	0,969
190	"	"	"	"	negat.	negat.	+34	15,7	10	7,6	0,990
193	"	"	"	"	"	"	negat.	+92	27	16	0,997

Verstehen wir unter der Dicke der Kapillarschicht eine Strecke, unterhalb welcher wir die Dicke der Übergangsschicht zwischen der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase nicht wählen können, ohne prozentisch zuviel von dem Werte der Energie der Kapillarschicht und von der Oberflächenspannung zu vernachlässigen, so wird also gefunden, daß für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht nur 3 bis 4 beträgt.

Bei Temperaturen von $0,7 T_k$ bis $0,8 T_k$ wird diese Zahl von der Ordnung 5 bis 6. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur berechnen wir für die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht größere Werte; für $T = 0,97 T_k$ bis $T = 0,99 T_k$ erhalten wir nämlich 12 bis 15. *Allein in der unmittelbaren Nähe* der kritischen Temperatur finden wir beträchtlich größere Werte. Bei Äther z. B. kann für $T = 0,997 T_k$ die Zahl \mathfrak{R} zwischen 27 und 92 liegen, und für Kohlensäure bei $T = 0,999 T_k$ liegt der Wert von \mathfrak{R} zwischen 300 und 1800. Dieser große Wert von \mathfrak{R} hat aber nichts zu schaffen mit einer Vergrößerung des Wertes des Radius der Wirkungssphäre. Vielmehr ist der große Wert von \mathfrak{R} eine Folge der Tatsache, daß der Gradient der Dichte in der Kapillarschicht in der unmittelbaren Nähe der Kapillarschicht sehr klein wird; der Gradient in der Mitte der Kapillarschicht differiert also viel weniger von denen in der Nähe der Grenzen wie bei niedrigen Temperaturen, so daß die äußeren Schichten bei relativ sehr hohen Temperaturen mehr Bedeutung haben als bei tiefen Temperaturen. Daß wir für $T = 0,999 T_k$ als Wert von \mathfrak{R} große Zahlen wie 300 bis 1800 erhalten, hat also praktisch wenig Bedeutung.

Kurz: die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht fängt nach obigen Betrachtungen beim Schmelzpunkt an mit 3 bis 4 und ist wenig Grade unterhalb der kritischen Temperatur von der Ordnung 12.

§ 7. Thermodynamische Betrachtungen über die Dicke und Struktur der Kapillarschicht.

Teilweise mit Hilfe der Thermodynamik, teilweise mit Hilfe des klassischen Agens wurde oben gezeigt, wie man vom Schmelzpunkte bis zu der kritischen Temperatur die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht berechnen kann. Das klassische Agens gab uns als Zahl der Molekelschichten in der Nähe des Schmelzpunktes ca. 3 bis 4. Die Thermodynamik setzte uns weiter in den Stand, um mit Hilfe des letzten Wertes die Berechnung bis zu der kritischen Temperatur zu verfolgen. *Die Berechnung der Zahl \mathfrak{R} bei tiefen Temperaturen mit Hilfe des klassischen Agens kann aber selbstverständlich nur als eine Abschätzung betrachtet werden.* Da nun die Berechnungen für höhere Temperaturen sich auf

diejenigen beim Schmelzpunkte basieren, wollen wir versuchen, die Zahl \mathfrak{N} der Molekelschichten der Kapillarschicht ganz ohne Hilfe des klassischen Agens zu bestimmen. Hierzu gehen wir von meiner thermodynamischen Gleichung aus:

$$(10) \quad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = S \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r_1}{u} \cdot 1)$$

In dieser Relation stellen ε , S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht dar; ε_1 und ε_2 sind die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_1 ist die innere Verdampfungswärme; v_1 und v_2 stellen die spezifischen Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar; während $u = v_2 - v_1$. Wir denken uns weiter in der Kapillarschicht eine Teilfläche, parallel der „Grenzen“ der Kapillarschicht, derart, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen wurde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte; die Grenzflächen der Kapillarschicht werden nun auf gleiche Abstände der Teilfläche gelegt; auf diese Weise erhalten wir für die mittlere Dichte der Kapillarschicht:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2},$$

oder für das spezifische Volumen:

$$v = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2}.$$

Wir betrachten also die Sache, als ob nun umgekehrt die Kapillarschicht geformt wird aus zwei gleich dicken Molekelschichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so daß diese Schichten gerade die Kapillarschichten ausfüllen können. Wir nannten diese Materie die Materie, welche die Kapillarschicht bildet (vgl. oben). Das kommt also einfach darauf hinaus, daß wir die sogenannte Kapillarenergie definieren als die Änderung der freien Energie, wenn die Kapillarschicht sich ohne Volum- und Maßänderung bildet aus den homogenen Phasen: Flüssigkeit und Dampf.

Gleichung (10) ist allgemein, d. h. sie hat auch Gültigkeit für eine kugelschalenförmige Kapillarschicht. Durch Differenzierung dieser Gleichung fand ich²⁾:

1) Vgl. oben.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. p. 778. 1915. p_T = Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht.

$$d\varepsilon - Td\eta + \bar{p}_T dv = H \left\{ dS - \frac{Sdv}{v} - \frac{1}{R} \left(dw - \frac{w dv}{v} \right) \right\}.$$

Hierin ist

$$w = \frac{2r_1 r_2}{r_2 - r_1} - v \frac{v_1 + v_2}{r_2 - r_1};$$

für die ebene Kapillarschicht ist aber $R = \infty$, und da die Dicke ζ der Kapillarschicht $= v/S$, so geht die letzte Gleichung für die ebene Kapillarschicht über in:

$$(28) \quad Td\eta = d\varepsilon + \bar{p}_T dv - Hvd \left[\frac{1}{v} \right].$$

Nun haben wir oben gesehen, daß die Dicke der Kapillarschicht, ausgesondert bei Temperaturen in der Nähe der kritischen nur wenig ändert¹⁾; betrachten wir also im allgemeinen ζ als einen Mittelwert über einem gewissen Temperaturbereich, so können wir also setzen:

$$(28a) \quad Td\eta = d\varepsilon + \bar{p}_T dv.$$

Weiter haben wir i. c., p. 785, folgenden Satz abgeleitet:
Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme²⁾ für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Koordinaten den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und das spezifische Volumen dieser Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

Ich habe nun obenstehenden Satz geprüft.³⁾ Die van der Waalssche Zustandsgleichung könnten wir hier nicht brauchen, denn trotz des großen *qualitativen* Wertes, den die van der Waalssche Gleichung offenbart, und den scheinbaren Charakter des wirklichen, weicht sie zahlenmäßig stark von ihnen ab.⁴⁾ Für *quantitative* Untersuchungen ist es also nötig, die van der Waalssche Gleichung zu verlassen.

Als Zustandsgleichung habe ich die Gleichung von Kamerlingh Onnes benutzt. Diese Gleichung ist so gewählt, daß

1) Weiter unten finden wir das auf eine andere Weise bestätigt.

2) Selbstverständlich für eine bestimmte Temperatur.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. p. 641—675. 1916.

4) Wenn man z. B. die Flüssigkeitsdichte berechnet mit Hilfe der durch das Experiment gegebenen Dampfdichte, so erhält man bisweilen Differenzen von 33 Proz. zwischen der berechneten und wirklichen Flüssigkeitsdichte.

die Koeffizienten sich über den größten Teil des von den Beobachtungen umfaßten Temperaturgebietes mit genügender Sicherheit bestimmen lassen. Die Glieder dieser Formel werden zu einem nur innerhalb des Gebietes der Beobachtung gültigen Polynom zusammengezogen:

$$p v = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5} \right\} \cdot {}^1)$$

Die Koeffizienten A , B usw. werden Virialkoeffizienten genannt und als Polynome nach T dargestellt; dabei ist, wenn durch geeignete Experimente festgestellt worden ist, daß die Avogadro'sche Skala mit der Kelvinschen Skala zusammenfällt, was Kamerlingh Onnes voraussetzt: $A = RT$ zu setzen. Mit

$$K_1 = \frac{RT_1}{p_1 v_1}$$

wird die reduzierte Zustandsgleichung:

$$\mathfrak{P} \frac{v}{K_1} = 1 + \mathfrak{B} \frac{K_1}{v} + \mathfrak{C} \frac{K_1^2}{v^2} + \mathfrak{D} \frac{K_1^3}{v^3} + \mathfrak{E} \frac{K_1^4}{v^4} + \mathfrak{F} \frac{K_1^5}{v^5} \Big\},$$

wo \mathfrak{B} , \mathfrak{C} ... die reduzierten Virialkoeffizienten, nach dem Muster:

$$\mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^3} + \frac{b_5}{t^4}$$

gebildet sind.

Die Koeffizienten sind so gewählt, daß sie sich bei den Beobachtungen von Amagat über H_2 , O_2 , N_2 , $C_4H_{10}O$, von Ramsay und Young über $C_4H_{10}O$ und von Young über Isopentan möglichst gut anschließen. Weiter sind noch abgesehen für H_2 zwischen 0° und $200,25^\circ$, für N_2 zwischen 0° und $199,5^\circ$, für O_2 zwischen 0° und 258° und für CO_2 zwischen 0° und 258° die Koeffizienten des Polynoms berechnet:

$$p v_A = A + \frac{B}{v_A} + \frac{C}{v_A^2} + \frac{D}{v_A^3} + \frac{E}{v_A^4} + \frac{F}{v_A^5},$$

wo:

$$v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho} 1,9771$$

und ϱ die Dichte darstellt (ϱ_1^* = Gramm pro Kubikzentimeter).

1) Vgl. H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften. Art. V, 10. p. 728 usw.

Für CO_2 sind für vier Temperaturen in dem Sättigungsgebiet die Virialkoeffizienten $A, B \dots$ berechnet.¹⁾ Ich habe deshalb meinen Satz an Kohlensäure prüfen können.

Da die mittlere Dichte der Kapillarschicht oder ihr reziproker Wert, das spezifische Volumen, selbstverständlich von der Lage der Kugelflächen abhängig ist, die die Kapillarschicht begrenzen, könnte man meinen, daß mein Satz inhaltlos sei. Hierzu bemerke ich, daß der Wert des Satzes darin besteht, daß man die Grenzen der Kapillarschicht so wählen kann, daß gleichzeitig ihr spezifisches Volumen und der Druck in der Längsrichtung durch den besagten Punkt des labilen Teiles der Isotherme gegeben ist, während auf diese Weise die Dicke der Kapillarschicht denselben Wert erhält, wie auf

andere Weise gefunden ist, und überdies der Radius des kleinsten Flüssigkeitströpfchen oder kleinsten Dampfbläschen nun wieder gehörigerweise denselben Wert erhält als die Dicke der Kapillarschicht.

Mein Satz besteht also im folgenden: Wenn z. B. in der Fig. 4 A_3, B_6 und C_6 Punkte darstellen bzw. auf dem Flüssigkeitsast, auf dem labilen Teil und auf dem Dampfaste, für die das thermodynamische Potential denselben Wert hat, so geben die Koordinaten des Punktes B_6 den

Zustand einer gekrümmten Kapillarschicht an (Druck in der Längsrichtung und spezifisches Volumen), während die Punkte A_6 und C_6 die Zustände der Flüssigkeit und des Dampfes, zwischen denen die Kapillarschicht liegt, angeben (Flüssigkeitstropfen). Für die Dreizahlpunkte, wie A_3, B_3 und C_3 , wo A_3 und C_3 unterhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen

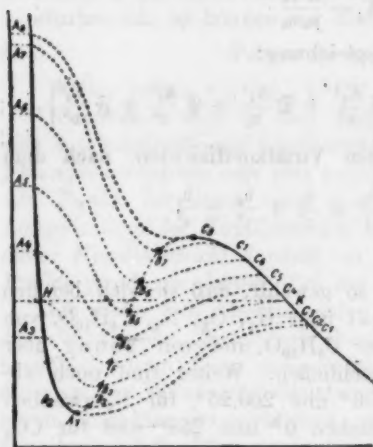


Fig. 4.

1) Verslagen K. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, 29. Juni 1901, p. 136—158.

Isotherme liegen und wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, gilt eine ähnliche Bemerkung wie oben, aber nur bezüglich einer Dampfblase.

Ebenso wie bei der ebenen Kapillarschicht denken wir uns wieder eine Teilfläche im Innern der Kapillarschicht parallel ihrer Grenzen, derart, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Bei einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse bzw. Dampfmasse, wie wir uns hier denken, soll der Radius dieser Fläche der Radius des Flüssigkeitströpfchens bzw. der Dampfblase heißen.¹⁾ In Fig. 4 stellt die Kurve $A_2 H A_1 F C_2 K C_1$ eine Isotherme dar.²⁾ H und K stellen die flüssige bzw. dampfförmige Phase bei ebener Begrenzung (also getrennt durch eine ebene Kapillarschicht) dar. Das thermodynamische Potential hat nun in den Punkten H und K denselben Wert. Es gibt aber, wie schon bemerkt, auf der Isotherme zwischen H und K noch einen dritten Punkt F , wo das thermodynamische Potential wieder denselben Wert hat wie in H und K . Ich fand nun, daß der Druck in F ³⁾ gleich dem Druck in der Längsrichtung der zugehörigen Kapillarschicht gesetzt werden kann.⁴⁾ Ich habe diesen Druck durch \bar{p}_T angegeben, weil er ein mittlerer Druck ist. Wir wollen aber hier den Strich weglassen und einfach schreiben p_T . Die drei Punkte H , F und K bestimmen also eindeutig den Zustand von drei Phasen, deren thermodynamische Potentiale denselben Wert haben: zwei homogene Phasen H und K und die Kapillarschicht zwischen ihnen. Man kann aber weiter gehen und die Betrachtung in der folgenden Weise verallgemeinern:

Jede Dreizahl Punkte, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie $A_7 B_7 C_7$, entspricht, wenn A_7 und C_7 oberhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zu-

1) Die hier definierte Größe können wir selbstverständlich auch den Radius der Kapillarschicht nennen.

2) Beziehung zwischen Druck und Volumen.

3) Also die Ordinate von F .

4) Hiermit ist die Kapillarschicht gemeint, die sich zwischen den homogenen Phasen H und K befindet, also die ebene Kapillarschicht.

stand innerhalb dieses Tröpfchens, des Dampfes, welchen es umhüllt, und der Zustand der Kapillarschicht zwischen ihnen, durch die Lage dieser Dreizahl Punkte eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieser Dreizahl Punkte geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit, in dem Dampf und in der Kapillarschicht.¹⁾ Ebenso entspricht jeder Dreizahl Punkte, wie A_3 , B_3 , C_3 , wo A_3 und C_3 unterhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, während wieder das thermodynamische Potential in diesen Punkten denselben Wert hat, eine kugelförmige Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase, der Kapillarschicht und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage der Dreizahl Punkte A_3 , B_3 und C_3 eindeutig bestimmt.

Die Punkte des labilen Teiles der Isotherme zwischen A_1 und F geben also durch ihre Lage den mittleren Druck und die mittlere Dichte²⁾ der Kapillarschichten einer Reihe von Dampfblasen. Punkt A_1 entspricht der kleinsten Flüssigkeitsdichte. Wird die Dichte noch kleiner, so entstehen Dampfblasen maximaler Krümmung. F korrespondiert mit der gewöhnlichen ebenen Kapillarschicht. Die Punkte zwischen F und C_3 geben ebenso durch ihre Lage den mittleren Druck und die mittlere Dichte der Kapillarschichten einer Reihe von Flüssigkeitströpfchen. In der unmittelbaren Nähe von C_3 (links) liegt der Punkt, der durch seine Lage den Zustand der Kapillarschicht des Flüssigkeitströpfchens maximaler Krümmung gibt.

Sind ϱ_1 und ϱ_2 die Dichte der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, zwischen der die Kapillarschicht gelegen ist, so haben wir die Grenzen der ebenen Kapillarschicht immer so genommen, daß ihre mittlere Dichte ϱ die halbe Summe von ϱ_1 und ϱ_2 wird, oder:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}.$$

Soll nun die Dichte im Punkte F (Fig. 5) denselben Wert haben wie die mittlere Dichte der ebenen Kapillarschicht, so

1) Für die Kapillarschicht kommt selbstverständlich eine mittlere Dichte in Betracht.

2) Die mittlere Dichte ist nämlich der reziproke Wert des spezifischen Volumens.

müssen wir deshalb zeigen können, daß diese Dichte, die wir ϱ_2 nennen wollen, gegeben ist durch:

$$\varrho_2 = \frac{\varrho_1 + \varrho_3}{2}.$$

Das würde also die folgende Eigenschaft der Isotherme involvieren¹⁾:

Für die drei homogenen Phasen (Fig. 5) H , F und K , von welchen zwei stabil sind und die (gewöhnliche) gesättigte

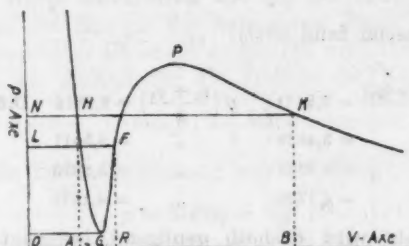


Fig. 5.

Flüssigkeit bzw. Dampf bilden, während eine labil ist (F), hat das thermodynamische Potential denselben Wert. Die Dichte der dritten Phase (F) ist die halbe Summe der Dichten der zwei stabilen Phasen, oder die Ordinaten A , R und B der Punkte H , F und K liegen harmonisch mit Null auf der v -Achse (Fig. 5).

Ich habe nun diese erste Folgerung des Satzes an Kohlensäure geprüft mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes. Erstens habe ich mich überzeugt, daß der Teil der Isotherme HA_1FC_3K (Fig. 4) oder $HGF PK$ (Fig. 5) nach der Formel von Kamerlingh Onnes wirklich die in Figg. 4 und 5 ähnliche Form hat. Ist weiter $\mu(\varrho_1)$ der Wert des thermodynamischen Potentials der Flüssigkeit, $\mu(\varrho_2)$ der des Dampfes, so muß man deshalb nach dem Obigen haben:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

Die erste Forderung, nämlich $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$, ist nichts anderes als das Kriterium Maxwell-Clausius. Für 20° fand

1) Da die Berechnungen meinen Satz bestätigen ist es nämlich möglich, daß auch ohne die anderen Bedingungen, die ich voraussetzte, der Satz bewiesen werden kann.

ich $\mu(\varrho_1) = 3,886$ und $\mu(\varrho_2) = 3,885$. Für 30° : $\mu(\varrho_1) = 4,1678$ und $\mu(\varrho_2) = 4,1722$. Für 0° und 10° befriedigte die Zustandsgleichung diese Bedingung weniger gut. Ich habe darum die Mittelwerte genommen. Für 0° :

$$\frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = 3,2471$$

und für 10° :

$$\frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = 3,4639.$$

Zusammenfassend fand ich¹⁾:

Temperatur	$\frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2}$	$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right)$	Differenz
0°	$= 3,2471$	$= 3,2516$	$0,0045$
10°	$= 3,4639$	$= 3,5511$	$0,0873$
20°	$= 3,8855$	$= 3,8818$	$-0,0042$
30°	$= 4,1700$	$= 4,1678$	$0,0064$

Mein Satz wird deshalb genügend bestätigt. Für die *ebene* Kapillarschicht bedeutet der Satz, daß die Ordinate des Punktes *F*, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat, wie in *H* und *K* (Fig. 5), also *RF* den Druck p_T in der Längsrichtung der Kapillarschicht angibt. Ist die Zustandsgleichung allgemein vorgestellt durch: $p = \varphi(\varrho)$ (für eine bestimmte Temperatur) so können wir deshalb setzen:

$$p_T = \varphi\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

Nun hat weiter, wie wir schon oben bemerkten, das thermodynamische Potential sowohl in den *homogenen* Phasen wie in der Kapillarschicht dazwischen denselben Wert²⁾; deshalb:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu(\varrho_3) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right)$$

oder:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1 &= \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_2 v_2 = \varepsilon_3 - T\eta_3 + p_3 v_3 \\ &= \varepsilon - T\eta + p_T v = \mu = \text{thermodynamisches Potential} \\ &\quad \text{der Kapillarschicht.} \end{aligned}$$

Kraft (28a) finden wir:

$$d\mu = -\eta dt + v dp_T,$$

1) Für die Besonderheiten dieser Berechnungen vergleiche man Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, p. 651—655. 1916. L. c. habe ich auch meine Theorie geprüft an Flüssigkeitströpfchen und Dampfbläschen.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. **48**, p. 780. 1915.

während selbstverständlich:

$$d\mu_3 = -\eta_3 dt + v_3 dp_3 \text{ (homogene Phase).}$$

Ist also $v = v_3$ und $p_T = p_3$, so erhalten wir: $\eta = \eta_3$, aber dann auch: $\varepsilon = \varepsilon_3$. Betrachten wir deshalb über ein gewisses Temperaturbereich die Dicke der Kapillarschicht als eine Konstante, was jedenfalls gestattet ist, so können wir für diesen Temperaturbereich die Energie der Kapillarschicht demselben Werte zuschreiben wie die der homogenen Phase in F . Wenn die Energie der homogenen Phase für eine bestimmte Temperatur allgemein dargestellt wird durch: $\varepsilon = \chi(\varrho)$, so erhalten wir deshalb für die Energie der Kapillarschicht:

$$\varepsilon = \chi\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

War die Zustandsgleichung von der Form:

$$p = TF(v) - \frac{f(t)}{v^2},$$

wo $F(v)$ und $f(t)$ unbekannte Funktionen von v bzw. t darstellen, so wäre bekanntlich die Energie ε gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon = \varphi(t) - \frac{f(t) - tf'(t)}{v} = \varphi(t) - A\varrho,$$

wo A eine Temperaturfunktion bedeutet.

Unter dieser Annahme wird also:

$$A\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon = -A\left\{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho\right\} = 0.$$

Indessen hatte Happel¹⁾ gezeigt, daß die Zustandsgleichung nicht so einfach sein kann.

In der Laplaceschen Theorie wird der Radius der Wirkungssphäre der Attraktionskräfte als groß gegen einen mittleren Abstand der Molekeln angenommen. Deshalb ist in dieser Theorie die Kohäsion dem Quadrate der Dichte proportional. Ist aber der Radius der Wirkungssphäre, wie wir in früheren Arbeiten fanden, von der Ordnung von ein oder zwei Molekularabständen der Flüssigkeit, so wird die Kohäsion allein verursacht durch die Attraktion der Molekelschichten, welche nahe aneinander liegen, und in erster An-

1) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 12. p. 283. 1893.

2) H. Happel, Drudes Ann. 13. p. 340. 1904. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 91. p. 574. 1916.

näherung wird die Kohäsion nicht proportional dem Quadrate der Anzahl der Molekeln auf eine Einheitsfläche aber proportional dem Quadrate des Ausdruckes $\varrho^{1/2}$; die Formel für die Kohäsion würde deshalb gegeben sein durch: $K = A \varrho^{1/2}$, wo A eine Temperaturfunktion oder Konstante bedeutet. Gewiß liegt die Wahrheit zwischen den Ausdrücken $A \varrho^2$ und $A \varrho^{1/2}$. Im letzteren Falle erhalten wir z. B. für die innere Verdampfungswärme:

$$(29a) \quad r_i = \epsilon_2 - \epsilon_1 = A (\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}),$$

da nun allgemein:

$$(29) \quad \epsilon = f(t) - A \sqrt[3]{\varrho}.$$

Mit Hilfe der von mir berechneten Werte für die innere Verdampfungswärme von Benzol finde ich z. B.:

$t =$	20°	50°	80°	275°	
$\frac{r_i}{\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}} =$	$46,3 \cdot 10^3$	$46,26 \cdot 10^3$	$46,1 \cdot 10^3$	$45,93 \cdot 10^3$	(Erg \times cm)

Die Relation (29a) mit A als Konstante ist schon durch Mills¹⁾ für die meisten nicht assoziierten Körper als gültig befunden. Nach (29) finden wir für den Ausdruck $\Delta \epsilon / r_i$ in der Relation (24):

$$\frac{\Delta \epsilon}{r_i} = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}} - \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{2}}{\sqrt[3]{\varrho_1} - \sqrt[3]{\varrho_2}}.$$

Das gibt für Benzol:

$t =$	5,4°	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$\frac{\Delta \epsilon}{r_i} =$	0,3	0,277	0,269	0,259	0,250	0,224	0,191	0,140	0,092

Setzen wir:

$$\frac{4 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{r_i (\varrho_1 - \varrho_2)} = \zeta' \quad (H = \text{Oberflächenspannung}),$$

wo die Strecke ζ' also die Dicke der Kapillarschicht angeben würde, wenn $\Delta \epsilon / r_i = \text{Null}$ wäre²⁾, und setzen wir weiter:

1) J. E. Mills, Molekular Attraktion. Journ. physik. Chemie 8. p. 383—415. 1904.

2) Vgl. oben Relation₂(24).

$$\frac{\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}}{\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - 2 \cdot \frac{\Delta \varepsilon}{r_i}} = p,$$

so erhalten wir für die Dicke der Kapillarschicht: $\zeta = p\zeta'$.¹⁾

Für Benzol finden wir:

$t = 5,4^\circ$	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$p = 2,4$	$2,24$	$2,18$	$2,09$	$2,02$	$1,87$	$1,74$	$1,61$	$1,53$

Mit

$$H - T \frac{dH}{dt} = 66,4$$

und $r_i = 346,6 \cdot 10^7 \text{ erg}^1$) erhalten wir bei $5,4^\circ$:

$$\zeta' = \frac{4 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{r_i (\varrho_1 - \varrho_2)} = \frac{4 \cdot 66,4}{346,6 \cdot 1} \cdot 10^{-7} = 0,8 \mu\mu.$$

Auf ähnliche Weise berechnen wir für:

$$t = 20^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 71,87}{412,6 \cdot 0,88} \cdot 10^{-7} = 0,8 \mu\mu;$$

und weiter:

$$t = 50^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 67,62}{391,39 \cdot 0,85} \cdot 10^{-7} = 0,82 \mu\mu;$$

$$t = 80^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 66,89}{36,6 \cdot 0,81} \cdot 10^{-8} = 0,90 \mu\mu;$$

$$t = 100^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 60,91}{345,24 \cdot 0,788} \cdot 10^{-7} = 0,9 \mu\mu;$$

$$t = 150^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 58,04}{297,6 \cdot 0,7166} \cdot 10^{-7} = 1,00 \mu\mu;$$

$$t = 200^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 53,62}{253,58 \cdot 0,626} \cdot 10^{-7} = 1,35 \mu\mu;$$

$$t = 250^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 45,97}{177,8 \cdot 0,4753} \cdot 10^{-7} = 2,18 \mu\mu;$$

$$t = 275^\circ: \zeta' = \frac{4 \cdot 38,96}{116,02 \cdot 0,3258} \cdot 10^{-7} = 4,12 \mu\mu.$$

1) Da

$$S = \frac{2}{(\varrho_1 + \varrho_2)\zeta}$$

können wir nämlich (10) in der Form:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{r_i} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{2 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{\zeta (\varrho_1 + \varrho_2) r_i}$$

bringen.

Das gibt mit Hilfe der p -Werte:

$t = 5,4^\circ$	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$\zeta = 1,9$	1,8	1,88	1,88	1,83	2,0	2,3	3,5	6,3 $\mu\mu$.

Vom Schmelzpunkte bis ca. 200° fanden wir, daß ζ' in der Nähe von 1 $\mu\mu$ liegt und der hier berechnete Wert bis 200° in der Nähe von 2 $\mu\mu$ bleibt. Für die Dicke der Kapillarschicht von Benzol zwischen dem Schmelzpunkte und 200° können wir also nach unseren Berechnungen eine Strecke von ca. 1,5 Millimikron nehmen. Bei höheren Temperaturen wird aber die Dicke der Kapillarschicht größer. So ist z. B. nach Obigem bei 275° , also $13,5^\circ$ unterhalb der kritischen Temperatur, der Wert von ζ zwischen 4 und 6 Millimikron gelegen.

Die Stärke der Kapillarschicht kann auch angegeben werden durch die Zahl ihrer Molekularschichten \mathfrak{R} . Mit Hilfe von (24a) und den A - und B -Werten (vgl. oben) und (27) habe ich für Benzol erhalten¹⁾:

$t = 5,4^\circ$	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
$n = 1,8$	1,7	1,8	1,98	2,04	2,4	3,15	4,15	8,5
$\mathfrak{R} = 2,8$	2,5	2,6	2,7	2,7	3	3,7	4,5	8,8

Während also beim Schmelzpunkt die Kapillarschicht von Benzol nicht stärker ist als 2—3 Molekelschichten, so wird ihre Stärke bei 275° 8—9 Molekelschichten. Auf ähnliche Weise fand ich für Äther (l. c.):

$t = 0^\circ$	20°	50°	80°	120°	150°	170°	190°	193°
$n = 1,64$	1,93	1,93	2,08	2,51	3,40	5,02	11,5	24,4
$\mathfrak{R} = 2,3$	2,7	2,6	2,6	2,9	3,8	5,4	11,7	24,6

Während also bei einer reduzierten Temperatur von 0,575 (0° C) die Kapillarschicht von Äther nur 2 Molekeln stark ist, wird ihre Stärke $0,8^\circ$ unterhalb der kritischen Temperatur 24.

Ein Körper, dessen Kapillarschichtdicke wir sehr nahe an der kritischen Temperatur berechnen können, ist Kohlensäure. L. c. fand ich²⁾:

$t = -25^\circ$	-10°	0°	10°	20°	28°	30°	$31,12^\circ$
$\frac{T}{T_h} = 0,815$	0,864	0,897	0,920	0,963	0,989	0,995	0,999
$n = 3,2$	3,4	3,6	4,9	7,07	13,5	27	348
$\mathfrak{R} = 3,8$	3,9	4	5,3	7,4	13,77	27,2	348

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. p. 581ff. 1916.

2) Für die Besonderheiten dieser Berechnung vgl. l. c. p. 584 u. 585.

und weiter:

$\zeta = 1,07$	1,107	1,23	1,63	2,39	4,6	10,8	176 $\mu\mu$
$\zeta = 1,97$	1,91	2,03	2,64	3,83	7,13	16,52	211 $\mu\mu$

Wir sehen also auch bei Kohlensäure, daß bis ca. $T = 0,9 T_k$ die Kapillarschicht nicht stärker wird als ca. 4 Molekularschichten, um sich zwischen $T = 0,9 T_k$ und $T = 0,999 T_k$ von 3—4 bis ca. 350 Molekelschichten zu verbreitern, während die Dicke der Kapillarschicht sich ändert von ca. 1,5 $\mu\mu$ bis 200 $\mu\mu$. Es würde aber voreilig sein, hieraus auf eine Vergrößerung der Wirkungssphäre mit der Temperatur zu schließen; denn die bekannten Untersuchungen von Smoluchowski lehren, daß noch andere Ursachen für die gefundene Verbreiterung der Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur in Frage kommen. Die Dicke ζ der Kapillarschicht kann für Kohlensäure noch auf andere Weise wie oben bestimmt werden. Hierzu gehen wir von der Formel aus:

$$(1) \quad \zeta = \frac{H}{p_N - p_T} \quad (\text{vgl. § 1}),$$

wo H die Oberflächenspannung, p_N den Dampfdruck und p_T den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht darstellt. Wenn die Zustandsgleichung für die *homogene* Phase gegeben ist als:

$$p = f(v, t) \quad \text{oder} \quad p = \varphi(\rho, t) \quad \{\rho = \text{Dichte}\},$$

so wird p_T gegeben durch:

$$p_T = \varphi\left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, t\right). \quad 1)$$

Als Zustandsgleichung nehmen wir wieder die Gleichung von Kamerlingh Onnes²⁾ für CO_2 . Auf diese Weise fand ich³⁾:

$t = 0$	10	20	25° ⁴⁾	
$p_N = 34,3 \text{ Atm.}$	44,2 Atm.	56,3 Atm.	63,3 Atm.	(Amagat)
$p_T = 7,46 \text{ „}$	25,617 „	51,79 „	62,5 „	
$p_N - p_T = 26,84 \cdot 1,0133 \cdot 10^6$	18,84 $\cdot 10^6$	4,57 $\cdot 10^6$	0,8106 $\cdot 10^6$	(dyne, qcm)
H (Verschaffelt) = 4,41	2,713	1,144	0,572	
$\zeta = \frac{4,41}{27,19} \cdot 10^{-6} = 1,6 \mu\mu$	1,5 $\mu\mu$	2,5 $\mu\mu$	7,06 $\mu\mu$	

1) Vgl. oben; ρ_1 = Dichte der Flüssigkeit, ρ_2 = Dichte des Dampfes.

2) Verslagen der K. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam. 29. Juni 1901. p. 136—158.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. p. 588ff. 1916.

4) Da Kamerlingh Onnes die Gleichung für 25° nicht unmittelbar gibt und die Berechnung der Virialkoeffizienten sehr mühsam ist, habe ich für die Berechnung von ζ bei 25° die Gleichung von Sarau benutzt.

Bei unserer vorletzten Methode zur Bestimmung der Dicke der Kapillarschicht haben wir von zwei Formeln für die potentielle Energie Gebrauch gemacht; nämlich von den Formeln:

$$\varepsilon = -A\rho \quad \text{und} \quad \varepsilon = -A\sqrt[3]{\rho}$$

(bis auf eine Temperaturkonstante).

Die Formeln sind Extreme. Die zugehörigen Werte der Dicke der Kapillarschicht waren bis zu der reduzierten Temperatur 0,9:1 bzw. 2 Millimikron. Wo wir nun mit Hilfe der Gleichung:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}$$

für CO_2 bei $\theta = 0,897$ den Wert 1,6 Millimikron erhalten, sehen wir, daß die verschiedenen Werte sich sehr gut anschließen.

Wenn wir obige Berechnungen zusammenfassen, erhalten wir folgende Tabelle, wo θ die reduzierte Temperatur darstellt:

C_6H_6 Schmelzsp.)	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	C_6H_6	Äther	CO_2	Äther	C_6H_6	
$t = 5,4^\circ$												
$\vartheta = 0,498$	0,575	0,584	0,627	0,629	0,664	0,691	0,758	0,755	0,815	0,841	0,842	
$\zeta = 1,9 \mu\mu$	1,8	1,74	1,87	1,88	1,82	2,04	2	1,83	1,97	2,08	2,3	
$n = 1,8$	1,8	1,64	1,93	1,98	2,04	1,93	2,4	2,08	3,2	2,51	3,15	
$\mathfrak{N} = 2,8$	2,6	2,8	2,7	2,7	2,7	2,6	3	2,6	3,8	2,9	3,7	
CO_2	CO_2	Äther	CO_2	C_6H_6	Äther	CO_2	C_6H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta = 0,864$	0,897	0,905	0,929	0,981	0,948	0,963	0,976	0,989	0,990	0,995	0,997	0,999
$\zeta = 1,91 \mu\mu$	2,03	2,72	2,64	3,5	3,93	3,83	6,3	7,13	8,66	16,52	18,89	211
$n = 3,4$	3,6	3,40	4,9	4,15	5,02	7,07	8,5	13,5	11,5	27	24,4	348
$\mathfrak{N} = 3,9$	4	3,8	5,3	4,5	5,4	7,4	8,8	13,77	11,7	27,2	24,6	348

Für ζ' finden wir in derselben Ordnung:

$\zeta' = 0,8$	0,8	0,8	0,89	0,9	0,9	1,02	1,09	0,97	1,09	1,2	1,35	
	1,107	1,23	1,65	1,63	2,18	2,47	2,89	4,12	4,6	5,7	10,8	176 $\mu\mu$

Während also in der Nähe des Schmelzpunktes und im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb der reduzierten Temperatur 0,9 die Dicke der Kapillarschicht von der Ordnung $1,5 \mu\mu$ ist, wird sie in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur von der Ordnung der halben Wellenlänge des violetten Lichtes, so daß die Zahl der Molekelschichten beim

Schmelzpunkt 2—3 ist, um in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur von der Ordnung 800 zu werden (nämlich für CO_2 bei $\theta = 0,999$.)

Zusammenfassung.

1. Teilweise mit Hilfe des klassischen Agens, teilweise mit Hilfe der Thermodynamik ist vom Schmelzpunkte bis zu der kritischen Temperatur die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht bestimmt. Es wurde gefunden, daß diese Zahl beim Schmelzpunkt von der Ordnung 3 ist, während in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur diese Zahl beträchtlich wird. Für die reduzierte Temperatur 0,999 wurde z. B. für CO_2 gefunden: 800—1800.

2. Thermodynamisch wird die Dicke der Kapillarschicht und die Zahl ihrer Molekelschichten berechnet und auf zweierlei Weise gefunden, daß die Dicke der Kapillarschicht für Temperaturen unterhalb $\theta = 0,9$ (reduzierte Temperatur) von der Ordnung $1,5 \mu$ ist. In der nächsten Nähe der kritischen Temperatur wurde für CO_2 bei $\theta = 0,999$ als Dicke der Kapillarschicht eine Strecke von der Ordnung der halben Wellenlänge des violetten Lichtes gefunden. Als Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht wurde beim Schmelzpunkte 2—3 berechnet, und in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur (CO_2 bei $\theta = 0,999$) wurde gefunden 300 (ca.).

3. Aus der Tatsache, daß die Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen nur ca. 2—3 und im allgemeinen, ausgesondert in der Nähe der kritischen Temperatur, nur einzelne Molekelschichten stark ist, schließen wir, daß die Wirkungssphäre der Attraktionskräfte zwischen den Molekeln sich nicht viel weiter erstrecken kann als bis an die nächstliegenden Molekeln.

4. Das klassische Agens der alten Kapillartheorie kann nicht mehr seine ursprüngliche Bedeutung beibehalten; denn es setzt eine Wirkungssphäre voraus, welche sehr viel Molekeln umfaßt. Vielmehr müssen wir das klassische Agens auffassen als ein Medium zwischen den Molekeln (und zwischen den Atomen in dem Molekel), welches mathematisch dieselbe Rolle spielt wie das Medium der Faraday-Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus.

(Eingegangen 5. November 1917.)

2. Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes¹⁾; von Hans Salinger.

Einteilung.

Einleitung. I. Die Versuchsanordnung. — II. Die Darstellung der Gase. 1. Stickstoff. 2. Sauerstoff. — III. Die Resultate der Messungen. A. Die Messungen in Stickstoff und Luft. 1. Die Querspannung. 2. Der Spannungsverlauf quer zum Rohr. 3. Die Niveauflächen. 4. Die Messungen an der Anode. 5. Die Messungen in der Nähe der Rohrwand. 6. Negative Längspotentialdifferenzen. B. Die Messungen in Sauerstoff. — IV. Diskussion der Resultate. 1. Über die Verlässlichkeit der Sondenmessungen. 2. Über die freie Elektrizität. 3. Über die Stromdichte. 4. Über die Breite der positiven Lichtsäule. 5. Über die positive Lichtsäule im Sauerstoff. 6. Über die Vorgänge an der Anode. 7. Über den Einfluß der Rohrwand. — V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Einleitung.

Die Potentialverteilung im Glimmstrom ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Fast sämtliche Autoren aber beschäftigen sich nur mit der Spannungsverteilung längs der Achse des als zylindrisch vorausgesetzten Entladungsröhres. Zur vollkommenen Kenntnis der Äquipotentialflächen gehören aber auch Messungen quer zur Achse, an denen es noch fast ganz fehlt. Zwar für den dunklen Kathodenraum liegen solche Messungen von Wehnelt²⁾, an Oxydkathoden von Westphal³⁾ vor. Aber für die positive Lichtsäule existieren nur ganz vereinzelte Beobachtungen.

Die älteste diesbezügliche Notiz stammt von Lehmann⁴⁾, der nach einer indirekten Methode findet, daß die Niveauflächen ähnlich verlaufen wie die Schichtung, und die Vermutung ausspricht, daß die Schichtvorderflächen Niveauflächen

1) Vgl. die Dissertation, Berlin 1915.

2) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 10. p. 542. 1902.

3) W. Westphal, Ann. d. Phys. 27. p. 571. 1908.

4) O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 361. 1895.

sein könnten. Doch beziehen sich seine Messungen auf den diskontinuierlichen Strom einer magnetelektrischen Maschine. Dann findet Mebius¹⁾, daß die Äquipotentialflächen nahe der Anode zu dieser konkav wären, ohne weitere Einzelheiten anzugeben. Auch er hält es für wahrscheinlich, daß die Schichten Niveauflächen darstellen. Willows²⁾ mißt den Gradienten längs der Achse, $\partial \varphi / \partial x$, an verschiedenen Stellen eines Querschnittes nahe an der Anode, sagt aber nur, daß in diesem Querschnitt $\partial \varphi / \partial x$ nicht konstant sei. Endlich zeichnet Marsh³⁾ die Niveauflächen an der Anode. Sie sind wie bei Mebius konkav zu derselben. Seine Messungen sind aber nur bei Drucken zwischen 0,005 und 0,001 mm angestellt, wo kein positives Licht mehr vorhanden ist.

An einer genauen Kenntnis der Potentialverteilung in der positiven Säule mangelt es also noch. Die vorliegende, von Herrn Prof. Wehnelt angeregte Arbeit will diese Lücke ausfüllen, da eine solche Kenntnis unentbehrlich ist für die Berechnung der freien Elektrizität und der Stromdichte in der Entladung, und für viele andere Zwecke.

Die Niveauflächen sind natürlich abhängig von der Gestalt des Rohres und der Elektroden. Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu haben, wurde im folgenden der Fall eines zylindrischen Rohres untersucht, dessen Endflächen die Elektroden bilden.

I. Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt das Entladungsrohr. Die Elektroden waren in üblicher Weise durch ein dünnes Glasrohr g in konstanter Entfernung gehalten und mit Hilfe eines Magneten und eines Stückes Eisen a_1 beweglich. Sie bestanden aus Aluminiumscheiben, die mit Glimmer hinterlegt waren; ihr Durchmesser war so gewählt, daß sie möglichst gut in das Rohr hineinpaßten, aber doch leicht darin verschiebbar waren. Das Rohr hatte einen Durchmesser von 4,5 cm. Der Abstand der Elektroden betrug 40 cm. Dieses Rohr war nach Angabe von Prof. Wehnelt so gebaut, daß Schliff- oder Kittstellen

1) C. A. Mebius, Bihang kongl. Svenska Vet.-Akad. Handlingar 24. p. 1. 1898. Beibl. 23. 1899.

2) R. S. Willows, Phil. Mag. 1. p. 250. 1900.

3) S. Marsh, Ann. d. Phys. 32. p. 520. 1910.

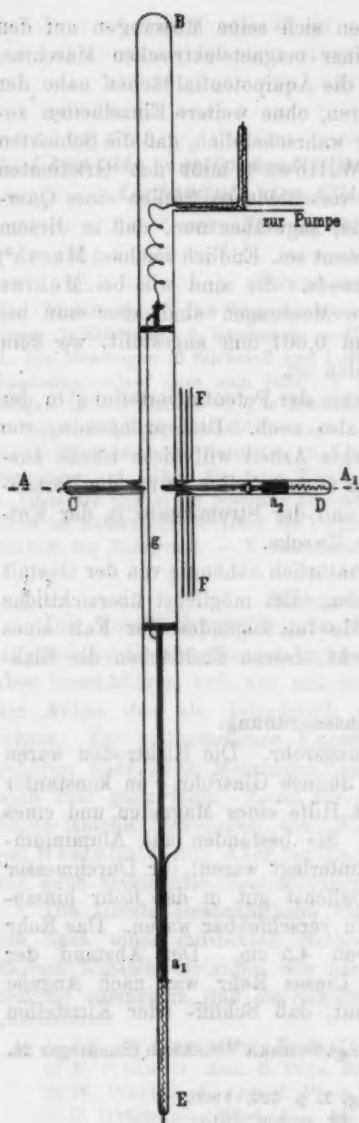


Fig. 1.

völlig vermieden waren, da die Versuche in verschiedenen Gasen angestellt werden sollten. Sollte es geöffnet werden, so wurde es bei *B*, *C*, *D*, *E* aufgeschnitten. Darauf konnten die Elektroden und Sonden herausgenommen und gereinigt werden.

Zur Messung der Potentialverteilung dienten Sonden. Über die Zulässigkeit dieser Methode wird weiter unten gesprochen werden. Zunächst wurde eine Sonde aus Platindraht von 0,1 mm Stärke verwandt, der durch ein aufgeschobenes, etwa 0,3 mm dickes Glasrohr geschützt war, bis auf eine kleine vorn angeschmolzene Platinkugel. Die Sonde war so dünn gewählt, um die Entladung möglichst wenig zu stören.¹⁾ Gemessen wurde die Potentialdifferenz zwischen dieser magnetisch durch das Eisenstückchen *a*₂ verschiebbaren Sonde und der „Gegensonde“, die ähnlich gebaut war und fest in das Rohr eingeschmolzen wurde, so daß ihre Spitze nicht weit von der Rohrwand entfernt war, wie in Fig. 1 angegeben.

1) R. Reiger, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 271. 1913.

Es zeigte sich aber, daß die Meßsonde sich leicht verbog, wodurch die Stellung ihrer Spitze undefiniert wurde. Bei den meisten Messungen wurde daher eine Sonde benutzt, die quer durch das Entladungsrohr hindurchging [eine schon früher von Wehnelt¹⁾ benutzte Anordnung] und auf ihrer ganzen Länge durch Glasrohre (wieder von 0,3 mm Stärke) geschützt war. Nur in der Mitte war ein kleiner Goldtropfen t auf den Platindraht aufgeschmolzen, der nicht durch die beiderseits aufgeschobenen Glasrohre bedeckt wurde. (Vgl. Fig. 2, die einen Querschnitt durch das Entladungsrohr an der Stelle $A A_1$ darstellt.) Die Störung der Entladung war bei dieser Anordnung nicht stärker als bei der zuerst angegebenen und die Messung wurde sehr erleichtert.

Außen auf das Rohr geklebte Papierskalen ließen die Stellung der Eisenkerne a_1 , a_2 und damit der Sonden und Elektroden bestimmen. Damit die Seitenrohre, in denen die Sonden sich befanden, das Spannungsfeld im Rohrrinnern nicht verzerrten, waren sie in der in Fig. 2 angedeuteten Weise mit

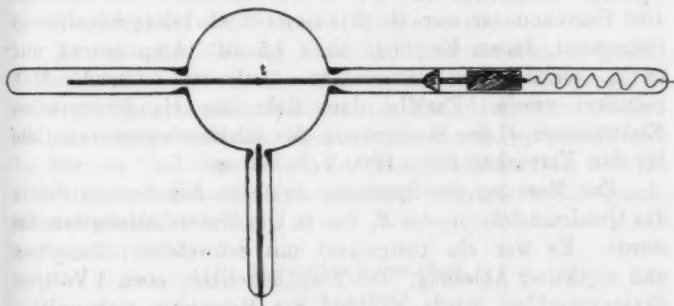


Fig. 2.

dem Hauptrohr verschmolzen. Vor Störungen durch den Magneten, der die Sonde verschob, wurde die Entladung durch die Eisenblechplatten FF möglichst geschützt. Geerdete Stanniolringe verhinderten das Überkriechen von Ladungen auf der Außenwand des Rohres.

Fig. 3 gibt das Schaltungsschema. Der Strom wurde einer

1) A. Wehnelt, Verh. d. Phys. Ges. 13. p. 505. 1911.

Hochspannungsbatterie entnommen und ging darauf durch einen Amylalkoholwiderstand W_1 zur Kathode des Entladungsrohres, dann durch das Rohr, das Galvanometer G und ein zur Kontrolle der Stromkonstanz eingeschaltetes Telephon T zur Erde.

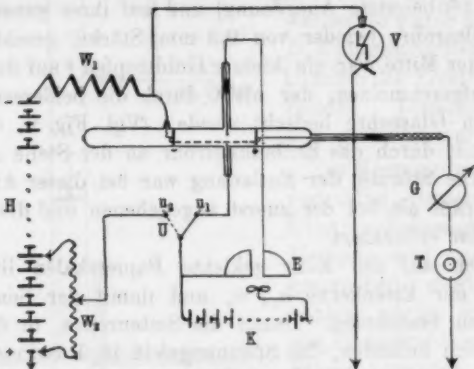


Fig. 8.

Das Galvanometer war ein Siemens & Halskesches Doseninstrument, dessen Empfindlichkeit $1,5 \cdot 10^{-5}$ Amp. betrug und durch verschiedene Nebenschlüsse auf das passende Maß reduziert wurde. Parallel dem Rohr lag ein Braunsches Elektrometer V zur Bestimmung der Elektrodenspannung, die bei den Versuchen 600—1000 Volt betrug.

Zur Messung der Spannung zwischen den Sonden diente das Quadrantelektrometer E , das in Quadrantschaltung benutzt wurde. Es war ein Instrument mit Schwefelsäuredämpfung und objektiver Ablesung. Die Empfindlichkeit, etwa 1 Volt/cm Skalenausschlag, wurde während der Messungen stets mitbestimmt. Sollte, durch Verschiebung der Elektroden, die Potentialdifferenz zwischen zwei in aufeinander folgenden Querschnitten des Rohres liegenden Punkten bestimmt werden, so wurde der Umschalter U von u_1 nach u_2 umgelegt und das Elektrometer auf eine Spannung aufgeladen, die der Sonderspannung ungefähr gleich war, so daß das Elektrometer durch die Sonde nur auf einige Volt aufgeladen zu werden brauchte. Diese Spannung wurde entweder von einer besonderen Batterie geliefert, meist aber, da diese nicht verfügbar war, durch die Hochspan-

nungsbatterie H selbst vermittelt des Alkoholwiderstandes W_2 , wie in der Figur angegeben.

Das Hilfspotential für die Elektrometernadel lieferte die Batterie K , die aus 120 Akkumulatoren bestand.

Da die Aufnahme einer Anzahl von Niveauflächen ziemlich zeitraubend ist, ist es nötig, auf gute Konstanz aller Versuchsbedingungen zu achten. Kurz nach Einschalten des Stromes ist die Länge der positiven Säule und damit auch die Lage der Schichtköpfe gewöhnlich ziemlich veränderlich, was wohl in einer Temperaturerhöhung seinen Grund hat. Es wurde daher stets erst einige Zeit gewartet, ehe die Messungen begannen. Der Strom wurde durch Variation des Widerstandes W_1 konstant gehalten. Ein Ballastvolumen von etwa 9 Liter Inhalt sorgte für unveränderlichen Druck. Außerdem war noch ein MacLeod-Manometer angeblasen, ein Trockengefäß mit O_2P_5 und ein Spektralrohr, da die Entladung im Hauptentladungsrohr zu lichtschwach war, um spektroskopisch untersucht zu werden. Das Spektroskop diente zur Kontrolle der Reinheit der Gasfüllungen; es war ein Instrument für okulare Beobachtung von Schmidt & Haensch.

Die ganze Anordnung wurde mit einer rotierenden Quecksilberpumpe evakuiert. Ein U-Rohr, das in eine Kohlensäure-Äthermischung tauchte, schützte das Entladungsrohr mit dem Ballastvolumen und dem Spektralrohr vor Dämpfen, da sich im übrigen Teil der Anordnung Siegellackkittungen, Schliffe und Hähne, welche Dämpfe abgeben konnten, sowie Quecksilber befanden.

II. Darstellung der Gase.

1. Stickstoff.

Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen und darauf über glühendes Kupfer und durch ein Rohr mit P_2O_5 geleitet. Die Einrichtung war so getroffen, daß das Gas durch ein kleines Quecksilberpumpwerk dauernd in den Reinigungsrohren zirkulierte. Eine Beseitigung des im Stickstoff enthaltenen Argons wurde nicht versucht. Dann wurde das Gas in den evakuierten Entladungsraum eingelassen und dieser einige Male damit ausgespült. Die letzte Füllung wurde behalten und für die Versuche benutzt.

Spektroskopisch waren keine Verunreinigungen nachweisbar, auch Quecksilber nicht, obgleich das Gas im Reinigungsapparat damit in Berührung gewesen war. Übrigens wurde Quecksilberdampf auch bei den Versuchen in Luft stets ferngehalten, da er nach Heuse¹⁾ und Neubert²⁾ auf die Potentialmessungen einen großen Einfluß hat.

Das Gas zeigte Schichtenbildung, die es auch bei weiterer Reinigung nicht zu beseitigen gelang. Nach Gehlhoff³⁾ kommen in ganz reinem Stickstoff Schichten nicht vor. Es ist wohl möglich, daß dieser Stickstoff noch nicht völlig rein war. Aber es ist auch zu bedenken, daß unsere Versuche nicht völlig mit denen von Gehlhoff vergleichbar sind, der mit weit höheren Stromdichten arbeitete.

Je reiner der Stickstoff wurde, um so intensiver wurde die rote Farbe der Entladung, nur das negative Glimmlicht blieb blau. Die Schichten zeigten verschiedene Farben, wie auch Gehrcke und Seeliger⁴⁾ beobachteten. Doch stimmt die von mir beobachtete Reihenfolge der Farben nicht ganz mit der dort angegebenen überein. Die erste Schicht setzte scharf mit einem orangeroten bis ziegelroten Saum ein. Auf ihn folgte ein breiterer rosa gefärbter Teil, während der innerste Teil wieder die ziegelrote Färbung zeigte. Sehr ähnlich waren die Erscheinungen bei den anderen Schichten. Nur war bei diesen der innere Teil weit lichtschwächer. Dafür zeigte sich ein verwaschenes, schwach blauviolette Leuchten vor dem Schichtkopf. Diese Farben, die die vordersten Schichten am besten zeigen, sind in einigen späteren Figuren angedeutet. Sie sind übrigens auch in Luft sichtbar.

Im folgenden sollen die Messungen in Luft und Stickstoff, die keine wesentlichen Unterschiede aufweisen, und sich in mancher Hinsicht ergänzen, zusammen mitgeteilt werden.

2. Sauerstoff.

Bei der Darstellung des Sauerstoffs zeigte sich der Übelstand, daß das Gas das Hahnfett angriff, so daß die Entladung

1) W. Heuse, *Ann. d. Phys.* 5. p. 670. 1901.

2) P. Neubert, *Ann. d. Phys.* 42. p. 1454. 1913.

3) G. Gehlhoff, *Verhandlungen d. D. Phys. Ges.* 14. p. 960. 1912.

4) E. Gehrcke u. R. Seeliger, *Verhandlungen d. D. Phys. Ges.* 14. p. 1023. 1912.

stets ein blaugraues Aussehen erhielt und das Kohlenoxydspektrum gab. Daher wurde eine Strömungsmethode¹⁾ gewählt: aus reinem Kaliumpermanganat wurde durch Erhitzen im Vakuum Sauerstoff entwickelt, der im „Vorratsraum“, einer Glaskugel von 9 Liter Inhalt, aufbewahrt wurde. In diese ragte eine dünne Kapillare hinein. Durch diese strömte das Gas in ein Rohr mit P_2O_5 , dann durch das Kühlrohr, darauf durch zwei Kugeln von je 4 Liter Inhalt, zwischen denen das Entladungsrohr lag, zur Pumpe. Da es indessen nicht gelang, die Geschwindigkeit der Pumpe und damit den Druck während der Strömung genügend konstant zu halten, so wurde bei denjenigen Messungen, die gute Konstanz des Druckes verlangten, die Strömungsmethode nur angewandt, um reinen Sauerstoff zu erhalten; wenn dieser eine Zeitlang durch das Rohr geströmt war, wurde es abgeschlossen und die Messung selbst in ruhendem Gas vorgenommen.

Die Kapillare war in die Vorratskugel mit Siegelack eingekittet. Sonst kam das Gas, während es aufbewahrt wurde, nur mit durch Quecksilber abgedichteten Hähnen in Berührung, und zwischen dem Kühlrohr und dem Entladungsrohr befanden sich gar keine Schiffe oder Hähne. Auf diese Weise gelang es, das Gas so weit zu reinigen, daß spektroskopisch nur noch die Sauerstofflinien und -banden sichtbar waren.²⁾

Dabei war das Aussehen der Entladung das folgende: Auf die rote Kanalstrahlenschicht folgte das blaugrüne negative Glimmlicht. Die positive Säule hatte eine gelblichgrüne Färbung, war aber so lichtschwach, daß sie am Tage überhaupt nicht sichtbar war, bis auf die grüne Anodenglimmhaut (wir kommen später auf diesen Punkt zurück). Zuweilen zeigte der vorderste Saum der positiven Säule ganz schwach die blau-

1) G. Gehlhoff, Ann. d. Phys. 24. p. 553. 1907.

2) Vielleicht sind folgende Bemerkungen von Interesse. Am angeblasenen Spektralrohr wurden etwa bei $p = 0,1$ mm das Serienspektrum, das elementare Spektrum und das negative Bandenspektrum des Sauerstoffs beobachtet (ich folge der Terminologie in Kayzers Handb. d. Spektroskopie 6. p. 212 ff. 1912), außerdem ein kontinuierlicher Grund von $\lambda = 458\mu$ bis 485μ . Von den drei Spektren überwog im positiven Licht das Bandenspektrum, im negativen das elementare, in der ersten Kathodenschicht das Serienspektrum, dessen hellste Linie ($\lambda = 616\mu$) dieser Schicht die intensiv rote Farbe verleiht.

graue Färbung, die wahrscheinlich dem Kohlenoxyd entspricht. Daß die Färbung des unreinen Gases sich bei fortdauernder Reinigung immer mehr auf die erste Schicht oder den Scheitel der positiven Säule zurückzieht, ist auch von Neubert¹⁾ im Wasserstoff beobachtet worden.

Schichtung wurde bei den benutzten Stromstärken (0,38 bis 2,31 MA.) unter $p = 0,13$ mm stets, über $p = 0,23$ mm nie gefunden, im Gegensatz zu der Angabe von Neubert²⁾, nach der im Sauerstoff keine Schichten da sein sollen. Der Übergang aus der ungeschichteten in die geschichtete Entladung geschah in der Weise, daß die positive Säule in eine große Anzahl (bis 40) sehr enger Schichten zerfiel, die aber bei Vergrößerung des Stromes oder Erniedrigung des Druckes sehr rasch größer und weniger wurden, z. B. betrug ihre Zahl bei $p = 0,09$ mm und $i = 1,8$ MA. nur noch sechs.

III. Die Resultate der Messungen.

Bemerkung zu den folgenden Messungen:

Wir wollen das Potential mit φ bezeichnen, es ist dann eine Funktion von ϱ (dem Abstand von der Rohrachse) und x , der Abszisse. Dabei wollen wir x positiv auf die Anode zu rechnen. Bei dieser Festsetzung ist, von Ausnahmen abgesehen, $\partial\varphi/\partial x$ positiv, $\partial\varphi/\partial\varrho$, wie wir sehen werden, negativ. Insbesondere soll der Gradient $\partial\varphi/\partial x$, gemessen in der Mittellinie des Rohres, im folgenden kurz mit dV/dx bezeichnet werden. Die Spannung zwischen der Rohrmitte und einem im selben Querschnitt nahe dem Rande gelegenen Punkt heiße *Querspannung*. Die in den folgenden Kurven angegebenen Spannungen bedeuten nicht die Potentialdifferenzen gegen Erde, vielmehr wurde bei jeder Messung die Spannung in einem beliebigen Punkt des Rohres = 0 gesetzt und von ihm aus gerechnet. Die Schichten werden, wie üblich, von der Kathode zur Anode gezählt.

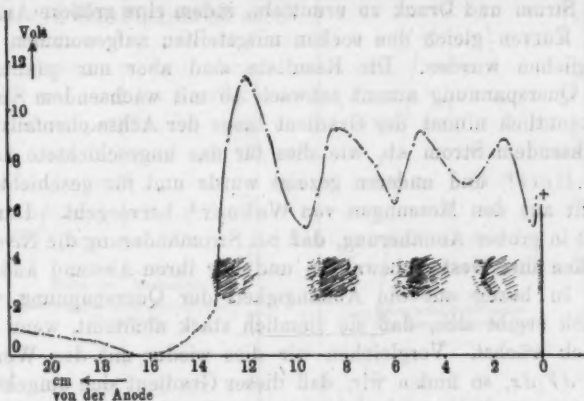
A. Die Messungen in Stickstoff und Luft.

1. *Die Querspannung.* Wenn man die Sonde in die Mitte des Rohres bringt und die Spitze der Gegensonde sich in der Röhre nahe dem Rande befindet, oder — dies Ver-

1) P. Neubert, l. c. (vgl. p. 302 unter 2).

2) P. Neubert, Phys. Zeitschr. 15. p. 480. 1914.

fahren ist genauer — wenn man die verschiebbare Sonde zuerst in die Mitte der Röhre, nachher an den Rand bringt, und beide Male die Spannung gegen die Gegensonde mißt, so erhält man für die Potentialdifferenz zwischen Rohrwand und Rohrmitte, für die Querspannung also, Kurven wie in Fig. 4.



Messung in Luft. $p = 0,089$ mm, $i = 1,94$ MA.

Fig. 4.

Man erkennt, daß zwischen Mitte und Rand der Röhre starke Potentialdifferenzen herrschen, die in diesem Falle bis zu 11 Volt gehen. Der Sinn dieser Spannung ist dabei der, daß die Rohrwand negativ ist gegen die Mitte. Diese Querspannung ist am größten in den leuchtenden Schichten; die Minima liegen unmittelbar vor den Schichtköpfen, die höchsten Werte liegen stets in der ersten Schicht, dicht davor nimmt die Querspannung ihren niedrigsten Wert an, und ist überhaupt sehr klein im Faradayschen Raum. Die Kurve verläuft genau analog der Kurve des Gradienten dV/dx , die von Wilson¹⁾ und Graham²⁾ gemessen worden ist, ebenso der von Wood³⁾ und Geiger⁴⁾ gemessenen Kurve des Temperaturverlaufes. Außerdem entspricht die Kurve völlig den Messungen von Wehnelt⁵⁾

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. 49. p. 505. 1900.

2) W. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49, 1898.

3) R. W. Wood, Wied. Ann. 59. p. 298, 1896.

4) H. Geiger, Ann. d. Phys. 22. p. 973, 1907.

5) A. Wehnelt, Ber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 42. p. 89. 1910.

und K. Brockmann¹⁾, wonach die Zahl der zum Rande wandernden positiven Ionen am größten ist in den Schichten, am geringsten vor den Köpfen. Diese Übereinstimmung ist natürlich notwendig.

Es wurde versucht, die Abhängigkeit der Querspannung von Strom und Druck zu ermitteln, indem eine größere Anzahl von Kurven gleich den soeben mitgeteilten aufgenommen und verglichen wurden. Die Resultate sind aber nur qualitativ. Die Querspannung nimmt schwach ab mit wachsendem Strom. Bekanntlich nimmt der Gradient längs der Achse ebenfalls mit wachsendem Strom ab, wie dies für das ungeschichtete Licht von Herz²⁾ und anderen gezeigt wurde und für geschichtetes Licht aus den Messungen von Wehner³⁾ hervorgeht. Daraus folgt in grober Annäherung, daß bei Stromänderung die Niveauflächen ihre Gestalt bewahren und nur ihren Abstand ändern.

In bezug auf die Abhängigkeit der Querspannung vom Druck ergibt sich, daß sie ziemlich stark abnimmt, wenn der Druck wächst. Vergleichen wir dies wieder mit den Werten von dV/dx , so finden wir, daß dieser Gradient sich umgekehrt verhält, nämlich gleichzeitig mit dem Druck zunimmt (vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung bei Neubert.⁴⁾ Daraus folgt, daß mit abnehmendem Druck die Niveauflächen eine immer mehr zugespitzte Gestalt erhalten müssen. Diese Folgerung trifft auch zu, wie man durch Vergleich z. B. der Fig. 9 und 11 erkennen kann.

2. *Spannungsverlauf quer zum Rohr.* Wenn man die bewegliche Sonde nacheinander auf einzelne Punkte desselben Röhrenquerschnittes einstellt und die Potentialdifferenz gegen die feste Sonde oder ein anderes festes Potential mißt, so erhält man Resultate nach Art der Fig. 5. Man erhält also eine parabelartige Kurve, sehr ähnlich der Kurve der Temperaturverteilung, die von Geiger⁵⁾ gemessen worden ist. Die mitgeteilte Kurve bezieht sich auf den Fall, daß die Spannungs-

1) K. Brockmann, Die Bewegung der Ionen im Glimmstrom, Diss. Berlin 1915.

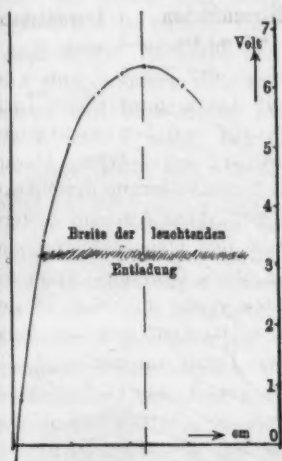
2) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 244. 1895.

3) F. Wehner, Ann. d. Phys. 32. p. 49. 1910.

4) P. Neubert, l. c. (vgl. p. 302 unter 2).

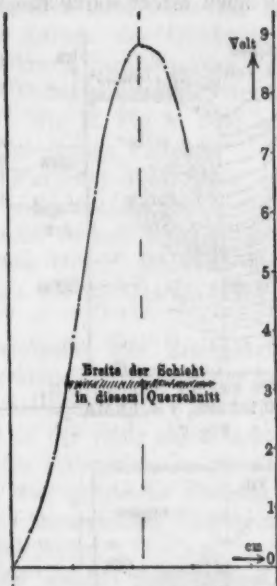
5) H. Geiger, l. c. (vgl. p. 305 unter 4).

verteilung in der Nähe des Schichtkopfes gemessen wurde. Mißt man dagegen in der Mitte der leuchtenden Schicht, da, wo die Querspannung am größten ist, so erscheint die Krümmung der Kurve etwas anders, Fig. 6. In den Figuren ist auch



Messung am zweiten Schichtkopf
in N_2 . $p = 0,213$ mm, $i = 2,31$ MA.

Fig. 5.



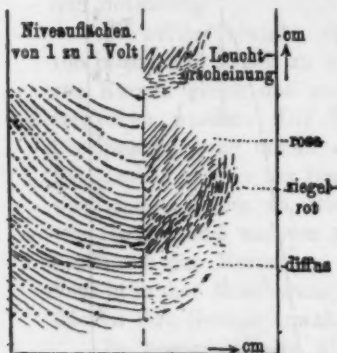
Messung in der ersten Schicht in N_2 .
 $p = 0,072$ mm, $i = 0,97$ MA.

Fig. 6.

die Breite der Entladung angegeben. Man sieht, daß die Kurven innerhalb und außerhalb der leuchtenden Strombahn gleichmäßig verlaufen.

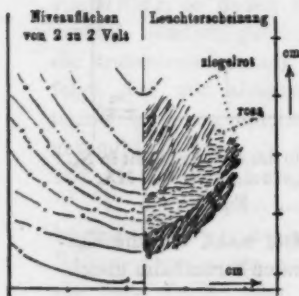
3. Die Niveauflächen. Aus einer Anzahl solcher Messungen, die in verschiedenen Querschnitten hintereinander vorgenommen wurden, kann man die Niveauflächen konstruieren. Fig. 7 zeigt das Aussehen der Niveauflächen in den Schichten. Sie krümmen sich entsprechend dem Vorzeichen der Querspannung so, daß sie ihre konkave Seite der Anode zukehren. Die Krümmung ist also die umgekehrte wie die von Wehnelt (l. c.) im dunkeln Kathodenraum gefundene. Den Übergang zwischen beiden Formen bilden die nahezu ebenen Flächen des negativen Glimmlichtes. Die Figur zeigt auch, daß die Krüm-

mung der Schichtvorderflächen stärker ist als die der Niveauflächen. Dieses Verhalten wurde stets beobachtet und ließ sich auch direkt durch Einstellung der Sonde auf die verschiedenen Punkte des Schichtkopfes nachweisen. Die von Lehmann und Mebius (l. c.) ausgesprochene



Messung der zweiten Schicht in N_2 .
 $p = 0,125 \text{ mm}$, $i = 1,8 \text{ MA}$.

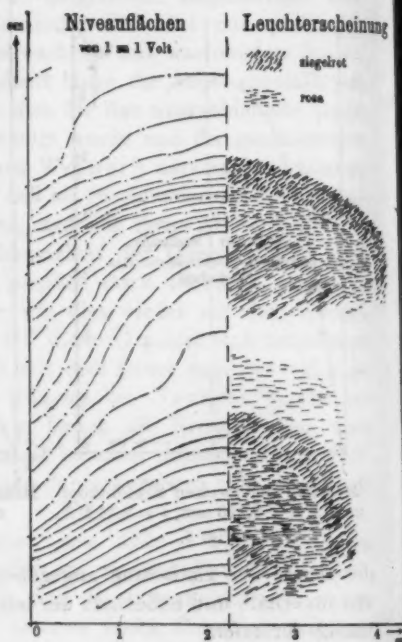
Fig. 7.



Messung in der ersten Schicht
in N_2 .

$p = 0,072 \text{ mm}$, $i = 0,97 \text{ MA}$.

Fig. 9.



Messungen in der ersten und zweiten
Schicht in N_2 .

$p = 0,112 \text{ mm}$, $i = 0,48 \text{ MA}$.

Fig. 8.

Vermutung, daß Schichtkopf und Niveaufläche identisch seien, ist also nicht zutreffend.

Wie man sieht, sind die Niveauflächen zur Rohrwand konvex, außer an den Rückseiten der leuchtenden Schichten, entsprechend dem Umstand, daß die Spannungsverteilung quer zur Achse dort der Kurve Fig. 6 folgt. Im übrigen aber weisen

die Niveauflächen in ihrer Gestalt in der Regel keine so großen Verschiedenheiten auf, ob man sie nun in einer Schicht oder im Dunkelraum zwischen zwei Schichten mißt, weil, wie oben mitgeteilt, die Kurven der Querspannung und des Gradienten dV/dx vollkommen parallel gehen. Ausgenommen hiervon sind natürlich Fälle, in denen der Gradient längs der Achse sehr klein wird, wie in Fig. 8, oder sogar negativ, wie in einigen später besprochenen Fällen.

Daß die Niveauflächen im Faradayschen Raum nicht eben sind, sondern sich vor der ersten Schicht nur wenig abflachen und bloß weiter auseinander rücken, wie man in den Fig. 8 und 9 sieht, hat denselben Grund, denn im Faradayschen Raum hat sowohl dV/dx wie die Querspannung nur kleine Werte.

Im ungeschichteten Licht verlaufen alle Erscheinungen ähnlich. Es muß jedoch bemerkt werden, daß hinter der Sonde sich stets andeutungsweise ein Schichtkopf bildete.¹⁾ Man könnte also immer noch behaupten, daß in der völlig ungeschichteten Säule der Potentialverlauf ein ganz anderer sei — wenn dies irgendwie wahrscheinlich wäre. Man vergleiche übrigens die Niveauflächen mit dem auf Grund theoretischer Überlegungen geschätzten Verlaufe derselben bei Holm.²⁾

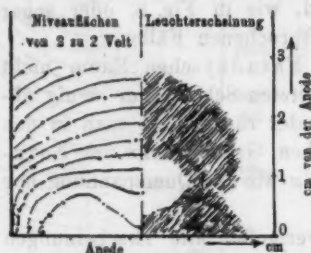
4. *Messungen in der Nähe der Anode.* Sehr interessante Erscheinungen findet man vor der Anode. Man sollte annehmen, daß dort die Niveauflächen immer flacher werden. In Wirklichkeit beginnen sie, wenn man sich der Anode nähert, sich in der Mitte einzustülpen, so daß sie dort konvex zur Anode werden, wie die Fig. 10 und 11 zeigen.³⁾ Von den beiden mitgeteilten Figuren zeigt die eine den Fall der geschichteten, die andere den der ungeschichteten Entladung. In einigen Fällen erhalten die Niveauflächen diese Konvexkrümmung nicht nur in der Mitte, sondern die der Anode nächsten sind überhaupt konvex gegen dieselbe gekrümmt. Das Vorzeichen der Querspannung kehrt sich also nahe der Anode um.

1) R. Reiger, l. c. (vgl. p. 298 unter 1).

2) R. Holm, Phys. Zeitschr. 15. p. 782. 1914.

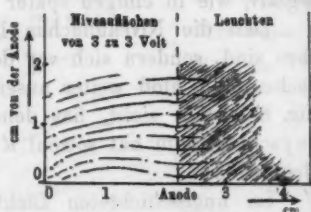
3) Meist wurden, da die Anode nie ganz senkrecht zum Rohr und parallel zur Sonde steht, unsymmetrische Niveauflächen erhalten. Es ist aber leicht, sie auf graphischem Wege zu korrigieren.

Diese Erscheinung scheint vom Strom ziemlich unabhängig zu sein, nicht aber vom Druck. Sie konnte nur bei Drucken über 0,12 mm nachgewiesen werden; aber da das Gebiet gegen die Anode konvexer Krümmungen um so weiter sich von der Anode fort erstreckt, je höher der Druck ist, so existiert vielleicht ein solches Gebiet auch bei kleineren Drucken, nur daß es dann zu nahe an der Anode



Messung an der Anode in N_1 .
 $p = 0,212 \text{ mm}$, $i = 2,31 \text{ MA}$.

Fig. 10.



Messung an der Anode in N_1 .
 $p = 0,477 \text{ mm}$, $i = 0,51 \text{ MA}$.

Fig. 11.

liegt, um beobachtet zu werden. Die in diesen Figuren der Anode am nächsten gezeichneten Niveauflächen haben immer noch etwa 30 Volt Potentialdifferenz gegen diese, entsprechend dem Anodenfall.

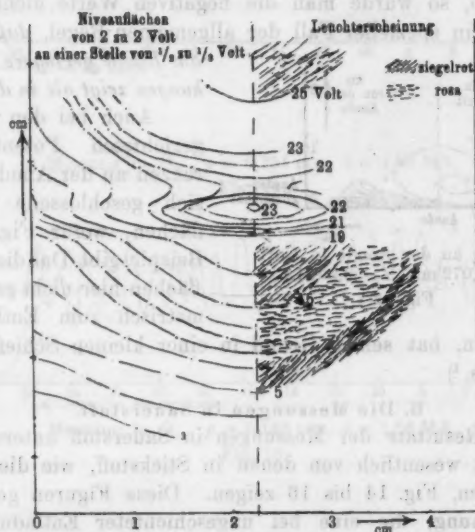
Vergleichen wir diese Resultate mit den in der Einleitung erwähnten von Mebius und Marsh, so finden wir Übereinstimmung mit dem letzteren, der bei einigen Tausendstel Millimeter Druck zur Anode konkave Niveauflächen findet. Mebius dagegen findet dasselbe Resultat bei 0,423 mm, was im Widerspruch zu unseren Messungen steht. Vielleicht bedeutet seine Angabe „in der Nähe der Anode“ nur „in der positiven Lichtsäule“.

Es liegt nahe, diese Beobachtungen durch Fehler der Sondenmethode zu erklären. Darüber wird im letzten Teil der Arbeit gesprochen werden.

5. Die Messungen in der Nähe der Rohrwand. Es ist weiter oben auseinandergesetzt worden, aus welchen Gründen durch das Rohr hindurchgehende Sonden verwendet wurden. Es kommt dadurch natürlich ein Fehler in die Messung hinein, da dann die Rohrwand gerade an der Stelle, wo man das Potential in ihrer Nähe mißt, durch eine, wenn auch enge, Öffnung unterbrochen ist. Besondere Versuche, bei denen statt der „durch-

gehenden“ „endständige“ Sonden verwandt wurden, ergaben jedoch, daß dieser Fehler ganz unwesentlich ist. Die mitgeteilten Kurven bleiben also richtig.

6. *Negative Längspotentialdifferenzen.* Mehrfach findet sich in der Literatur angegeben, daß der Potentialgradient längs der Achse negative Werte annehmen kann. Solche Vorzeichen-



Messung in der ersten Schicht in N_2 . $p = 0,156$ mm, $i = 2,81$ MA.

Fig. 12.

umkehrungen haben Wilson¹⁾ nahe der Anode, Thomson²⁾ und Wehnelt³⁾ in den positiven Schichten gefunden. Es erschien interessant, den Verlauf der Niveauflächen in solchen anomalen Formen der Entladung zu untersuchen. Sowohl in den Schichten wie an der Anode wurden negative Werte von dV/dx gefunden, vor allem bei stärkeren Strömen. Häufig, aber durchaus nicht immer, war dabei ein Ton im Telefon hörbar, als Zeichen, daß die Entladung inkonstant war.

1) H. A. Wilson, l. c. (vgl. p. 305 unter 1).

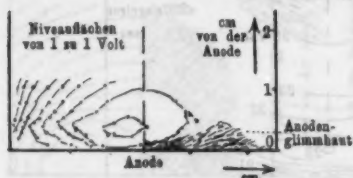
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 18. p. 441. 1909.

3) A. Wehnelt, l. c. (s. p. 305 unter 5).

Schon oben ist in Figur 8 ein Fall mitgeteilt worden, bei dem an der Rückseite einer Schicht dV/dx fast 0 wurde. Fig. 12 gibt einen Fall, wo dieser Gradient negative Werte annahm. Dann schnürten sich Teile der Niveauflächen ab und bilden kleine geschlossene Flächen. Wenn man also $\partial\varphi/\partial x$ mißt, aber nicht in der Mittellinie des Rohres, sondern mehr am Rande, so würde man die negativen Werte nicht finden. Dies ist ein spezieller Fall der allgemeinen Regel, daß $\partial\varphi/\partial x$

am Rande geringere Schwankungen zeigt als in der Mitte.

Auch bei den verkehrt gerichteten Potentialdifferenzen an der Anode bilden sich geschlossene Niveauflächen, wofür Fig. 13 ein Beispiel gibt. Daß die Niveauflächen hier nicht ganz symmetrisch zum Entladungs-



Messung an der Anode in Luft.
 $p = 0,072$ mm, $i = 0,90$ MA.

Fig. 13.

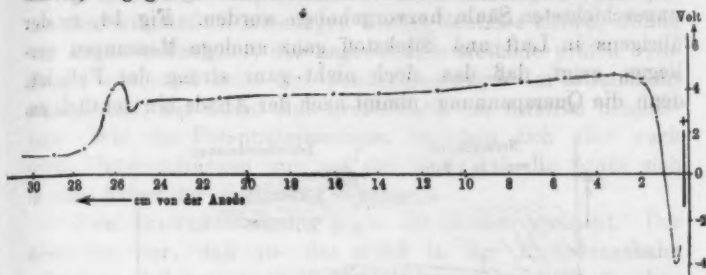
rohr liegen, hat seinen Grund in einer kleinen Schiefstellung der Anode.¹⁾

B. Die Messungen in Sauerstoff.

Die Resultate der Messungen in Sauerstoff unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in Stickstoff, wie die folgenden Kurven, Fig. 14 bis 16 zeigen. Diese Figuren geben die Querspannung, die eine bei ungeschichteter Entladung, die beiden anderen in zwei Fällen von Schichtung. Man erkennt, daß sich alle Einzelheiten der Kurven in Stickstoff hier wiederfinden lassen, mit Ausnahme des einen Umstandes, daß dort die erste Schicht sich weit mehr vor den anderen auszeichnete als hier. Insbesondere sind auch hier wieder die negativen Werte der Querspannung an der Anode vorhanden, sogar der Wert des Grenzdruckes, unterhalb dessen sie nicht mehr auftreten, scheint derselbe zu sein, denn es ergab sich hier 0,13 mm, während in Stickstoff 0,12 mm gefunden wurde. Die Abhängigkeit der Querspannung von Strom und Druck war dieselbe wie

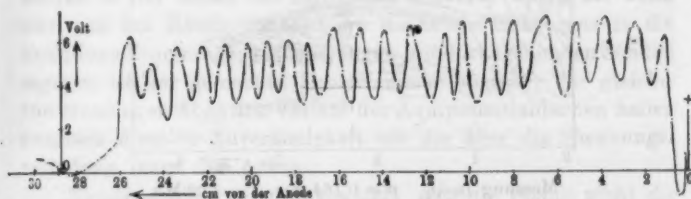
1) Zu Fig. 13. Man sieht hier die Niveauflächen der Anode ihre konvexe Seite zuwenden, obwohl der Druck hier unter 0,1 mm liegt. Das ist natürlich nur scheinbar ein Widerspruch zu der Behauptung von p. 310. Man muß bedenken, daß auch dV/dx hier negativ ist.

in Luft und Stickstoff: schwache Abnahme mit wachsendem Strom, dagegen ist die Abnahme mit wachsendem Druck weit



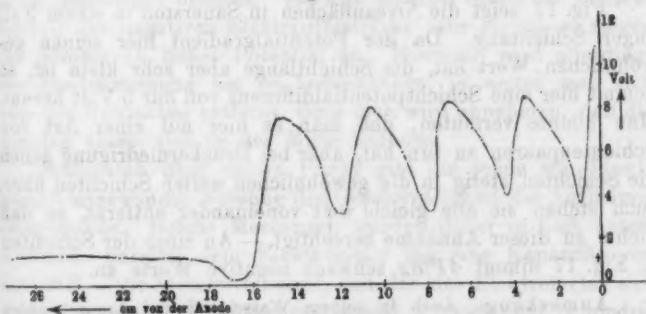
Messung in O_2 . $p = 0,251 \text{ mm}$, $i = 1,06 \text{ MA}$.

Fig. 14.



Messung in O_2 . $p = 0,145 \text{ mm}$, $i = 1,06 \text{ MA}$.

Fig. 15.

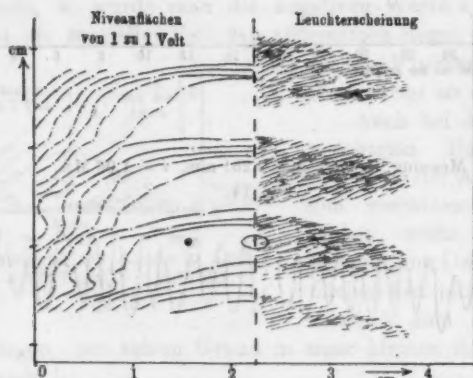


Messung in O_2 . $p = 0,072 \text{ mm}$, $i = 1,82 \text{ MA}$.

Fig. 16.

stärker, und auch an den mitgeteilten Kurven gut erkennbar. (Hinzuzufügen wäre noch, daß bei $p = 0,040 \text{ mm}$ und $i = 0,38 \text{ MA}$. 14 Volt Querspannung nahe der Anode gefunden wurden.)

Mehrfach, so neuerdings von Holm¹⁾ und Seeliger²⁾, ist die Unveränderlichkeit der elektrischen Bedingungen längs der ungeschichteten Säule hervorgehoben worden. Fig. 14, zu der übrigens in Luft und Stickstoff ganz analoge Messungen vorliegen, zeigt, daß das doch nicht ganz streng der Fall ist; denn die Querspannung nimmt nach der Anode hin deutlich zu.



Messung in O_2 . $p = 0,164$ mm, $i = 1,06$ MA.

Fig. 17.

Fig. 17 zeigt die Niveauflächen in Sauerstoff in einem Fall enger Schichtung. Da der Potentialgradient hier seinen gewöhnlichen Wert hat, die Schichtlänge aber sehr klein ist, so kommt hier eine Schichtpotentialdifferenz von nur 5 Volt heraus. Man könnte vermuten, daß man es hier mit einer Art von Schichtenpaaren zu tun hat, aber bei Druckerniedrigung gehen die Schichten stetig in die gewöhnlichen weiten Schichten über, auch stehen sie alle gleich weit voneinander entfernt, so daß nichts zu dieser Annahme berechtigt. — An einer der Schichten in Fig. 17 nimmt dV/dx schwach negative Werte an.

Anmerkung: Auch in reinem Wasserstoff und Argon wurden Messungen angestellt, die aber nur einen orientierenden Charakter tragen. Es genüge die Angabe, daß auch in diesen Gasen keine qualitativ neuen Erscheinungen auftreten.

1) R. Holm, Phys. Zeitschr. 15. p. 241. 1914.

2) R. Seeliger, Phys. Zeitschr. 15. p. 777. 1914.

IV. Diskussion der Resultate.

1. *Über die Verlässlichkeit der Sondenmessungen.* Ehe wir aus den mitgeteilten Messungen weitere Schlüsse ziehen, wollen wir die Zuverlässigkeit der angewandten Methode prüfen. Die Frage, inwieweit man den Sondenmessungen im Glimmlicht trauen darf, hat schon eine große Zahl von Autoren beschäftigt. Wie die Potentialmessungen beziehen sich aber auch diese Untersuchungen nur auf den Fall, daß die Sonde sich in der Achse der Entladung befindet.

Zwei Einwände werden gegen die Sonden gemacht. Der erste ist der, daß sie das Feld in der Entladungsbahn stören, so daß man nicht die Potentialverteilung mißt, die ohne Sonde da wäre. Es ist klar, daß dieser Vorwurf bei den Messungen in der Achse der Entladung schwerer wiegt, als wenn man sich am Rande befindet, wo die Sonde nicht ganz in die Entladung hineinragt; bei Messungen mit durchgehenden Sonden dagegen ist der gemachte Fehler immer ungefähr der gleiche. Die Messungen über den Verlauf der Äquipotentialflächen haben demnach dieselbe Zuverlässigkeit wie die über die Spannungsverteilung längs der Achse.

Zweitens aber wird eingewandt, daß die Sonde nicht die wirklich an dem betreffenden Orte im Glase vorhandene Spannung anzuzeigen braucht. Ist z. B. an einer Stelle die Konzentration der negativen Elektrizitätsträger sehr gering, so zeigen die Sonden zu hohes Potential an. Hiernach wird allerdings die Sondenmessung um so bedenklicher, je weiter man sich von der Rohrachse entfernt, denn man wird annehmen, daß die meisten Ionen sich in der Mitte befinden.

Aufschluß über diesen Punkt gibt die schon von Westphal¹⁾ angewandte Messung der Geschwindigkeit der Aufladung einer Sonde. Solche Messungen wurden daher in Luft unternommen; parallel dem Elektrometer lag eine Kapazität von 0,01 MF. Die Geschwindigkeit, mit der das Elektrometer sich einstellte, wenn das Ausgangspotential zu hoch oder zu niedrig war, wurde an verschiedenen Stellen des Querschnittes bei mehreren Drucken und Stromstärken sowie dicht vor der Anode bestimmt. Die Messungen sind zu ungenau, um sie im einzelnen

1) W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. 12, p. 275. 1910.

mitzuteilen. Es genüge die Angabe, daß die Aufladungsgeschwindigkeit durch positive und negative Ionen von der gleichen Größenordnung ist, und daß auch die unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Werte sich nicht so sehr voneinander unterscheiden, daß daraus die Unbrauchbarkeit der Methode abzuleiten wäre.

Diese Messungen kann man natürlich auch als Messungen der Leitfähigkeit auffassen, da sie ein Maß für die Zahl der Träger des einen oder anderen Vorzeichens bilden. In dieser Bedeutung sollen sie auch im folgenden zitiert werden.

2. *Über die freie Elektrizität.* Aus den mitgeteilten Kurven ergibt sich nach der Poissonschen Gleichung $\Delta\phi = -4\pi s$, daß in der positiven Säule freie positive Elektrizität vorhanden ist.¹⁾ Das gilt auch für die ungeschichtete Säule, für die dies Verhalten übrigens schon in den theoretischen Arbeiten von Holm²⁾ und Seeliger³⁾ gefolgert wurde. Dies ist aus dem Grunde interessant, weil Reiger⁴⁾ die Gehrckesche⁵⁾ Ansicht, daß die Schichtung durch negative Raum- oder Flächenladungen zustande komme, dahin verallgemeinert hat, daß Raumladungen jeden Vorzeichens die Schichtung anregen könnten. Dies steht mit unseren Messungen, die bedeutende positive Raumladungen auch im ungeschichteten Licht ergeben, in Widerspruch. Hier könnte der Einwand gemacht werden, daß Messungen im völlig ungeschichteten Licht noch nicht vorliegen, da die Bildung eines Schichtkopfes hinter der Sonde gar nicht zu vermeiden ist [Reiger⁶⁾]. Man kann aber durch folgende Beobachtung diesen Einwand entkräften. Schiebt man die Sonde von der Seite her allmählich in die Entladung hinein, so zeigt sich die Störung erst, wenn die Sonde in die Lichtsäule etwa zu $\frac{1}{4}$ hineingedrungen ist. Die Kurve der dabei gemessenen Spannungen zeigt keinerlei Diskontinuität an diesem Punkt, so daß es in der Tat scheint, als herrsche in der ungeschichteten Säule

1) Das läßt sich übrigens auch aus den Messungen von Wehnelt (l. c., vgl. p. 305 unter 5) folgern.

2) R. Holm, l. c. (vgl. p. 314 unter 1).

3) R. Seeliger, l. c. (vgl. p. 314 unter 2).

4) R. Reiger, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 428. 1913.

5) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 15. p. 509. 1904.

6) R. Reiger, l. c. (vgl. p. 298 unter 1).

eine ähnliche Spannungsverteilung wie beim Vorhandensein von Schichtung.

Im Falle der Schichtung kann jedoch (so im Falle der Fig. 8 und 12) das erste Glied der Poissonschen Formel, $\partial^2 \varphi / \partial x^2$, im Dunkelraum zwischen zwei Schichten so hohe positive Werte annehmen, daß es die von der Querspannung herrührenden Glieder überwiegt, und dort eine negative Ladung in der Rohrachse auftritt.

Vergleichen wir ferner die Quermessungen Fig. 5 und 6, so erkennen wir, daß in den Querschnitten, die mitten durch den leuchtenden Teil einer Schicht hindurchgehen (hierauf bezieht sich Fig. 6), am Rande sich negative Ladungen befinden. Die von Gehrcke¹⁾ vermuteten ringförmigen negativen Raumladungen, die als sekundäre Kathoden für die Schichten wirken sollen, existieren also in der Tat. Sie liegen aber nicht unmittelbar vor den Schichtköpfen, sondern etwas weiter nach der Kathode zu.

3. Über die Stromdichte. Aus der Potentialverteilung und der Leitfähigkeit k berechnet sich nach der Gleichung $j = -k \text{ grad } \varphi$ die Stromdichte. Es ist nun oben dargelegt worden, daß auch am Rande der Röhre die Leitfähigkeit noch von derselben Größenordnung ist, wie in der Mitte. Aus dem Verlaufe der Niveauflächen folgt daher, daß die vielfach übliche Art, die Stromdichte als den Quotienten aus der Stromstärke und dem leuchtenden Querschnitt zu berechnen, ganz falsche Werte ergeben muß. Man dürfte der Wahrheit näher kommen, wenn man, statt mit dem Querschnitt der positiven Säule, mit dem des Entladungsrohres rechnet, ja es erscheint keineswegs als ausgeschlossen, daß die Stromdichte außerhalb des leuchtenden Querschnittes größere Werte annehmen kann als in ihm, worauf übrigens auch eine gelegentliche Beobachtung von Geiger²⁾ hinweisen würde. Genauer ließe sich die Stromdichte ermitteln durch Messungen der Leitfähigkeit als Funktion von z und φ , wobei vielleicht die Methode der Sondenaufladung gut zu verwenden wäre.

4. Über die Breite der positiven Lichtsäule. Es fällt an

1) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 15. p. 509. 1904.

2) H. Geiger, l. c. (vgl. p. 305 unter 4), p. 1004.

den mitgeteilten Kurven auf, daß sie keinerlei Diskontinuität zeigen am Rande der positiven Lichtsäule. Daher erhebt sich die Frage: Wie kommt es, daß die positive Lichtsäule den Rohrquerschnitt nicht völlig ausfüllt? Da man weiß, daß die Elektronen eine bestimmte Geschwindigkeit brauchen, um Leuchten zu erregen, wird man annehmen müssen, daß irgendwo am Rande erzeugte Elektronen sich unter dem Einfluß der Querspannung nach der Mitte zu bewegen und bei einer bestimmten Geschwindigkeit das Gas zum Leuchten bringen. Doch kommt man mit dieser Theorie nicht durch, denn die aus ihr und unseren Messungen folgende Abhängigkeit der Entladungsbreite von Strom und Druck entspricht nicht den Messungen, die Riecke¹⁾ und Gehrcke²⁾ angestellt haben.

Man könnte auch versuchen, auf diese Frage die von Holm³⁾ eingeführte Anschauung anzuwenden, daß das positive Leuchten an gewisse Träger gebunden sei, die in stärkeren Feldern zerfallen. Dann wäre also die sichtbare positive Säule seitlich durch eine Äquigradientfläche begrenzt, was an sich nicht unwahrscheinlich wäre. Aber die Betrachtung von Fig. 6 (auch Fig. 9) zeigt, daß dann die Schichten bis an die Rohrwand reichen sollten, denn dort ist der Gradient geringer als an Punkten, die mehr nach dem Inneren zu liegen.

Die Frage nach dem Grunde der seitlichen Begrenzung des positiven Lichtes bleibt daher noch offen.

4. *Über die positive Lichtsäule in Sauerstoff.* Daß in Sauerstoff das positive Licht so außerordentlich lichtschwach ist, ist leicht erklärlich. Die zur Anregung des Leuchtens erforderliche Geschwindigkeit können die Elektronen in dem stark elektronegativen Gas eben kaum mehr erlangen. In einem engeren Rohr muß das Leuchten stärker werden. In der Tat war es stets sehr hell in der Kapillaren des angeblasenen Spektralrohres, deren innerer Durchmesser 1,1 mm betrug. Es ist daher auch ganz in der Ordnung, daß Neubert⁴⁾, der mit weit größeren Stromdichten arbeitete, nur bei hohen Drucken eine Abnahme der Helligkeit bemerkte, die er übrigens genau

1) E. Riecke, Ann. d. Phys. 16. p. 282. 1904.

2) E. Gehrcke, Mitgeteilt von Seeliger, Ann. d. Phys. 38. p. 764. 1912.

3) R. Holm, Phys. Zeitschr. 16. p. 20. 1915.

4) P. Neubert, l. c. (vgl. p. 304 unter 2).

so wie wir erklärt. Diese Abhängigkeit von der Stromdichte spricht gegen die sonst naheliegende Annahme, daß im vollkommen reinen Gase die* positive Lichtsäule verschwindet. Ein anderer Gegengrund ist der, daß die Querspannung (siehe die Resultate der Messung) in den Schichten und im ungeschichteten Licht völlig erhalten blieb und es mit Leichtigkeit ermöglichte, auch bei Tage, wo die Lichtsäule ganz unsichtbar war, die Lage der einzelnen Schichten oder des Scheitels der Säule zu bestimmen. Die positive Lichtsäule existiert daher auch dann, wenn sie völlig unsichtbar ist, d. h.: auch wenn, wenigstens im sichtbaren Spektralgebiet, gar kein Leuchten auftritt, bleiben doch die Ionisationsvorgänge der positiven Säule erhalten. — Eine andere Erklärung der Erscheinung versucht Holm¹⁾, die indes einen besonders hohen Potentialgradienten in Sauerstoff verlangt, den unsere Beobachtungen (vgl. Fig. 17) nicht zeigen.

6. Über die Vorgänge an der Anode. Wie die mitgeteilten Messungen zeigen, befindet sich vor der Anode ein Raum, wo freie negative Elektrizität vorhanden ist, im Gegensatz zu der sonst in der ganzen positiven Lichtsäule vorhandenen positiven Elektrizität. Es ist übrigens bemerkenswert, daß eine solche Umkehrung der Krümmung in den Niveauflächen sich auch an der Kathode bei den von Wehnelt²⁾ mitgeteilten Kurven vorfindet. Hierfür bietet sich die folgende Erklärung: In den Theorien über die Glimmentladung, die von Thomson³⁾ und anderen aufgestellt wurden, wird als Grenzbedingung an den Elektroden angegeben, daß dort die Dichte der Ionen des gleichen Vorzeichens verschwinden solle, also speziell an der Anode $n_+ = 0$, so daß hier freie negative Elektrizität angehäuft sein muß. — Hiergegen ist jedoch folgendes einzuwenden: Wenn dieser Effekt innerhalb der Entfernung e von der Anode auftritt, müßte e irgendwie mit der freien Weglänge der positiven Ionen zusammenhängen, also mit wachsendem Druck abnehmen. Im Gegensatz hierzu zeigt das Experiment, daß die Erscheinung immer ausgeprägter wird, je höher der Druck ist, und bei kleinen Drucken ganz aufhört.

1) R. Holm, l. c. (vgl. p. 318 unter 3).

2) A. Wehnelt, l. c. (vgl. p. 296 unter 2).

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. p. 253. 1899.

Gegen die sonst naheliegende Annahme, daß die Beobachtungen auf Fehlern der Sondenmessung beruhten, läßt sich der gleiche Einwand erheben.

Man kommt dagegen zu einer Darstellung der Beobachtungen, wenn man zwar die obige Erklärung aus der Grenzbedingung $\pi_+ = 0$ annimmt, diese aber bei tieferen Drucken von einem anderen Vorgang verdeckt werden läßt. Am einfachsten ist es, eine Einwirkung der Glaswand annehmen. Wir stellen uns vor, daß die Glaswand dahin wirkt, die Niveauflächen zur Anode konkav zu wölben; dieser Einfluß wird sich bei tieferen Drucken weiter nach innen hin bemerkbar machen, und die an der Anode bestehende entgegengesetzte Krümmung aufheben.

7. *Über den Einfluß der Rohrwand.* Wir sehen uns also genötigt, der Rohrwand einen wesentlichen Einfluß auf die Vorgänge im Rohrinernen zuzuweisen. Ein solcher Einfluß ist schon mehrfach behauptet worden.¹⁾ Hier kommt zunächst die ionenadsorbierende Kraft der Rohrwand in Betracht, die durch Diffusion einen beständigen Ionenverlust des Gases gegen die Wandung veranlaßt, und zwar besonders der beweglicheren negativen Ionen. Demzufolge muß sich die Rohrwand gegen das Innere negativ aufladen, also finden wir im Inneren positive Ladungen, das heißt die Niveauflächen wölben sich, in Übereinstimmung mit dem Experiment, konkav zur Anode. Diesen Gedankengang haben in der Tat Holm²⁾ und Seeliger³⁾ in ihren erst kürzlich erschienenen Arbeiten verfolgt. Sie weisen dabei besonders auf die von Franck und Hertz⁴⁾ bewiesene Reflexion der Elektronen an den Gasmolekülen hin, welche ebenfalls in obigem Sinn wirkt.

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die Rolle der Elektronenreflexion kann nicht sehr groß sein, denn dann müßte die Querspannung in dem sehr „klebrigen“ Sauerstoff wesentlich geringer ausfallen als in den edleren Gasen, was der Beobachtung widerstreitet. Wir wollen also von dieser Erschei-

1) Siehe z. B. E. Gehreke, l. c. (vgl. p. 317 unter 1).

2) R. Holm, *Phys. Zeitschr.* 15. p. 732. 1914; 16. p. 70. 1915.

3) R. Seeliger, l. c. (vgl. p. 314 unter 2).

4) J. Franck u. G. Hertz, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 15. p. 373. 1913.

nung absehen und einfach so rechnen, als ließe sich im Entladungsrohr eine bestimmte Beweglichkeit der Ionen und eine bestimmte Leitfähigkeit des Gases definieren. Dann stellt sich das Entladungsrohr als Konzentrationselement dar; der Unterschied der Ionenkonzentrationen in der Mitte und am Rande erzeugt eine Potentialdifferenz, eben die Querspannung. Die Rechnung gibt indes viel zu geringe Werte, etwa 0,1 Volt, auch wenn man das Vorkommen freier Ladungen berücksichtigt. Die Ionendiffusion kann also unsere Beobachtungen nicht erklären.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß noch in anderer Weise die Rohrwand sich bemerklich machen könnte. Es haftet nämlich an ihr eine feine Wasserhaut, die auch im besten Vakuum nicht ganz zu beseitigen ist.¹⁾ Die Glasoberfläche dürfte daher auch eine gewisse Leitfähigkeit besitzen. Wie diese wirkt, ist leicht zu sehen: Ein Teil des Stromes geht durch die Wandung, also biegen sich die Stromlinien im Inneren nach der Rohrwand zu; folglich wölben sich die Äquipotentialflächen in der Nähe der beiden Elektroden zu diesen konkav. Das entspricht aber, in roher Annäherung, den Beobachtungen.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

1. In einem zylindrischen Entladungsrohr besteht in der positiven Lichtsäule ein Spannungsabfall von mehreren Volt von der Rohrachse nach der Wandung hin. Der Rand hat dabei eine negative Spannung gegen die Mitte.

2. Diese „Querspannung“ nimmt zu, wenn der Strom oder der Druck abnimmt. Das gilt in dem untersuchten Stromdruckbereich von $i = 0,3$ MA. bis 3 MA. und von $p = 0,03$ mm bis 0,5 mm.

3. Zeigt das Gas Schichtenbildung, so ist die Querspannung am größten in den leuchtenden Schichten, am kleinsten vor den Schichtköpfen.

4. Die Äquipotentialflächen sind zur Anode konkav gekrümmt, etwas schwächer als die Schichtvorderflächen.

1) Vgl. die Literatur bei E. Cohnstaedt, Ann. d. Phys. 38, p. 223. 1912.

5. In der ganzen positiven Säule sind freie positive Ladungen nachweisbar. Negative Ladungen finden sich, ringförmig verteilt, nahe der Rohrwand neben den leuchtenden Schichten, sowie (bei den höheren Drucken) vor der Anode; auch in einzelnen Fällen in den Dunkelräumen zwischen den Schichten.

6. Es ist unzulässig, die Stromdichte als Quotienten aus der Stromstärke und dem Querschnitt der leuchtenden Säule zu berechnen.

Diese Arbeit ist 1912—1914 im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. Wehnelt ausgeführt worden, dem ich für vielfachen Rat und stete Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet bin.

Berlin, im November 1917.

(Eingegangen 30. November 1917.)

3. *Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung;* *von Th. Weyde.*

Da es mir bekannt ist, daß mein Aufsatz des obigen Titels¹⁾ etwas anders aufgefaßt wird, als ich es gemeint habe, möchte ich die folgende Ergänzung hinzufügen.

Es handelt sich um ein Elektron, das sich in einem gegebenen elektrostatischen Felde bewegt. Die Energie dieses Systems besteht aus drei Teilen²⁾:

1. Die elektrische Energie des äußeren Feldes.
2. Die elektrische Energie des Elektronfeldes.
3. Die kinetische (d. h. magnetische) Energie des Elektrons.

Die elektrischen Massen, welche das äußere Feld bedingen, sollen in Ruhe sein.

Setzen wir voraus, daß sich das Elektron in dem betrachteten Zeitelemente senkrecht auf den Kraftlinien des äußeren Feldes bewegt. In diesem Falle ändert sich die Größe der obigen Energien nicht. Es liegt aber die Möglichkeit vor, daß trotzdem in dem äußeren Felde eine Energiezerstreuung in der Form elektrischer Schwingungen stattfindet.

Was ich behaupte ist einfach, daß eine solche Energiezerstreuung in diesem Falle, infolge dem Energieprinzips, nicht stattfindet. Da nämlich die elektrischen Ladungen, welche das äußere Feld bedingen, ruhig bleiben und nicht verschwinden können, kann man nicht einsehen, woher die zerstreute Energie herrühren sollte.

Anders stellt sich aber die Sache, wenn das Elektron sich nicht senkrecht auf den Kraftlinien des äußeren Feldes bewegt. In diesem Falle findet ein Energieumsatz zwischen den Energien

1) Ann. d. Phys. 52. p. 276. 1917.

2) Eine scharfe Sonderung dieser drei Energien entspricht, wohl kaum der Wirklichkeit, scheint aber auf der heutigen Stufe der Wissenschaft notwendig.

1 und 3 statt, und man kann sich leicht vorstellen, daß dieser Prozeß zu einer Energiezerstreuung Veranlassung gibt.

Auf dieser Betrachtung beruht mein Räsonnement.

Selbstverständlich kann ich nicht behaupten, daß die neue Formel (11) streng richtig ist, was auch aus meiner Schlußbemerkung hervorgeht, aber vorläufig sehe ich keinen Grund, sie zu verwerfen.

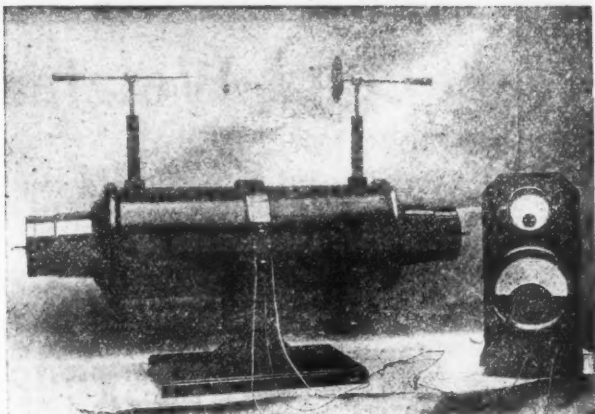
Übrigens stehen und fallen meine Behauptungen mit dem folgenden Satze:

Eine zirkuläre Elektronbewegung ist mit der Resultante ihrer linearen Komponentenbewegung nicht äquivalent.

Christiania, Physikalisches Institut der Universität,
27. August 1917.

(Eingegangen 5. September 1917.)





Induktorium Patent Klingelfuss mit eingebauter Meßspule und eingeschaltetem Sklerometer und Milliamperemeter. Beide Instrumente sind spannungslos gegen Erde und können in beliebiger Entfernung vom Induktorium und der Röntgenröhre aufgestellt werden.

FR. KLINGELFUSS & CO., BASEL

Max Kohl A. G. Chemnitz

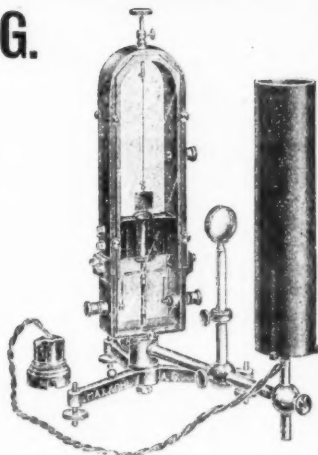
Physikalische Apparate

Technische Modelle

Hörsaal- und
Laboratorien-Möbel

Funken-Induktoren

Lichtbild - Apparate



Nr. 61392. Vorlesungs - Drehspul-
Spiegel-Galvanometer M. 165.—

Ex. 7, 7.]

Ernst Leitz, Wetzlar

Optische Werke

Zweiggeschäft:
Berlin NW, Luisenstraße 45



Mikroskope

für alle Arten von
Untersuchungen für
mon- und binokularen
Gebrauch

Projektions- apparate

Bogenlampen für physikalische Ver-
suche, für Stark- und
Schwachstrom, mit rechtwinkliger Kohlenstellung.

Ultrakondensoren

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

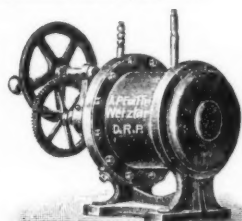
Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

**Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen
und für wissenschaftliche Zwecke.**

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

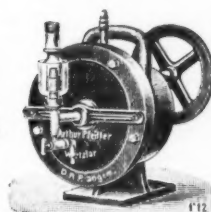
System Pfeiffer, D. R. P.

System Gaede, D. R. P.
angemeldet

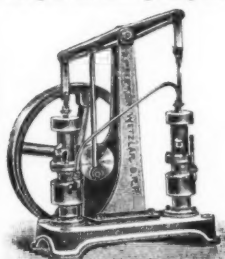


**Hochvakuum-
Apparate
zur
Demonstration
und zu
wissenschaftlichen
Untersuchungen.**

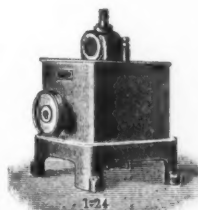
**Neu-
konstruktionen
nach Angabe.**



**Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.
Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.**



**Alle Arten von
Luftpumpen:**
Trockene rotierende
Luftpumpen,
Trockene Schieber-
luftpumpen,
Quecksilberluftpumpen
aller Systeme,
Kompressionsluftpumpen.



**Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4-1000 mm/
Funkenlänge**

Eingetragen



Fabrik-Marko



**Induktoren
mit Demon-
strations-
schaltung.**
**Alle
Nebenapparate.**

Listen auf Verlangen!

E. Leybold's Nachfolger

Cöln

Neu!

Gaede-Diffusionspumpe

D. R. P.

(vergl. Annalen der Physik 46. 1915, S. 337—392)

Luftleere 0,00001 mm Hg und höher.

Die Sauggeschwindigkeit der Diffusionspumpe ist etwa so groß wie bei Gaede's rotierender Quecksilberpumpe, vor welcher sie aber den Vorzug besitzt, alle Dämpfe wie Wasser- und Fettdämpfe, ausgenommen allein Quecksilberdämpfe, abzusaugen. Wegen des Fortfalls jeder mechanischen Bewegung nach Abstellen der Vorvakuum-pumpe ist die Diffusionspumpe für alle diejenigen Apparaturen und wissenschaftlichen Versuchsanordnungen unentbehrlich, bei welchen eine Luftpumpe dauernd ohne Bewachung die höchsten Vakua aufrecht erhalten muß. Das erforderliche Vorvakuum von 0,1 mm wird am besten mit der

Gaede'schen Kapselpumpe

erreicht.

Ein neues Prinzip für Luftpumpen!

Alleinige Inseratenannahme durch: Gelsdorf & Co., Eberswalde.

Metzger & Wittig, Leipzig